

Jolanta Gumińska

Badania wpływu sedymentacji w procesie dwustopniowej koagulacji substancji humusowych w wodzie na zdolność rozbitych kłaczków pokoagulacyjnych do powtórnej aglomeracji

Koagulacja jest podstawowym procesem stosowanym w układach oczyszczania wód powierzchniowych. Jednym ze sposobów, które znacząco mogą poprawić skuteczność oczyszczania wody jest koagulacja dwustopniowa [1], która polega na tym, iż w dwóch stopniach tego procesu stosuje się dawkę koagulantu podzieloną na dwie części. Wyniki badań nad koagulacją dwustopniową z sedymentacją międzystopniową wykazały, iż taka technologia pozwala na wzrost skuteczności oczyszczania wody w stosunku do koagulacji jednostopniowej, nawet przy mniejszej dawce koagulantu.

Właściwości kłaczków pokoagulacyjnych opisywane są najczęściej w oparciu o dwie podstawowe wielkości, tzn. wytrzymałość kłaczków oraz zdolność kłaczków do powtórnej aglomeracji. Właściwości te są szczególnie istotne, gdyż w układzie technologicznym jest wiele miejsc, np. wokół mieszadeł w komorach flokulacji, czy w komorach flotacji, gdzie kłaczki pokoagulacyjne mogą ulec rozbiciu, wpływając na niewłaściwy przebieg oczyszczania wody. Współczynnik wytrzymałości charakteryzuje odporność kłaczków na rozbicie przy zmianie gradientu prędkości, natomiast współczynnik wytrzymałości wtórnej charakteryzuje zdolność kłaczków do ponownego wzrostu po ich rozbiciu [2,3]. Leentvaar i Rebhun dowodzą, iż wzrost gęstości kłaczków powoduje ich większą wytrzymałość wynikającą ze wzrostu liczby wiązań wewnątrz aglomeratów [4]. Wskazują też na zależność wytrzymałości kłaczków od gradientu prędkości (G) i wprowadzają równanie określające maksymalną średnicę kłaczków powstającego przy danej wartości gradientu prędkości:

$$d_{\text{maks}} = CG^{-2\gamma} \quad (1)$$

w której:

d_{maks} – maksymalna średnica kłaczków, m

C – parametr wytrzymałości kłaczków

G – gradient prędkości, 1/s

γ – wartość zmienna z zakresu 0,5+1,0 [5]

Wytrzymałość kłaczków jest związana z jego strukturą i dlatego ściśle zależy od procesu jego formowania. Podczas procesu flokulacji ma miejsce nie tylko aglomeracja kłaczków. Udowodniono, że wzrostowi kłaczków towarzyszy stale proces ich rozpadu, stąd też końcowa skuteczność flokulacji jest

wynikiem równowagi osiągniętej pomiędzy tworzeniem i rozbijaniem kłaczków [6]. O wytrzymałości kłaczków decyduje wytrzymałość wiązań między cząstkami, które mogą ulec rozerwaniu, jeżeli zostaną poddane działaniu siły o wartości większej niż siła tych wiązań. Na trwałość kłaczków wpływa także rodzaj stosowanego koagulantu [7].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem procesu sedymentacji podczas oczyszczania wód o dużej intensywności barwy metodą koagulacji dwustopniowej na zdolności kłaczków do powtórnej aglomeracji po ich rozbiciu. W oparciu o uzyskane wyniki podjęto próbę wyjaśnienia dodatniego wpływu pośredniej sedymentacji na skuteczność koagulacji dwustopniowej.

Metodyka i przebieg badań

Wodę poddaną badaniom przygotowywano na bazie wody wodociągowej z dodatkiem wyciągu torfowego w ilości zapewniającej intensywność barwy wody surowej w zakresie 80+90 gPt/m³. Jako podstawowy wskaźnik zawartości związków organicznych powodujących barwę wody przyjęto absorbancję w nadfiolecie oznaczoną przy długości fali 254 nm. Absorbancja w UV_{254nm} niesączonej próbek wody surowej, zmierzona w trzech pierwszych seriach badawczych, wynosiła 0,441+0,501, a przesączonych – 0,391+0,412. Porównanie wartości absorbancji próbek niesączonych i przesączonych – przy bardzo małej mętności wody (ok. 1 NTU) – wskazuje, iż barwa wody była wywołana głównie rozpuszczonymi związkami organicznymi. Woda surowa charakteryzowała się wysoką zasadowością 5,9+6,0 val/m³. W czwartej serii badań wodę przygotowano w oparciu o nowy wyciąg torfowy. Absorbancja w UV_{254nm} niesączonej próbek wody surowej wynosiła 0,314+0,354, natomiast przesączonych – 0,311+0,323. Można więc przyjąć, iż związki organiczne obecne w badanej wodzie występowały w formie rozpuszczonej. Barwa wody wynosiła w tym wypadku 40 gPt/m³.

Do koagulacji zastosowano techniczny siarczan glinu. Proces koagulacji przeprowadzono przy pH w zakresie 5,5+7,5, przy czym do korekty pH zastosowano 5% roztwór Na₂CO₃ lub 2% roztwór H₂SO₄.

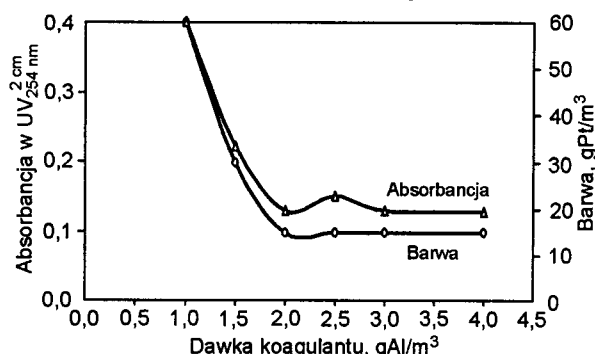
Trzy pierwsze serie badań przeprowadzono przy pH odpowiednio 7,5, 6,5 i 5,5. Każda seria obejmowała trzy etapy. W pierwszym etapie badań ustalono optymalną dawkę koagulantu metodą testu naczyniowego z wykorzystaniem sześciostanowiskowego flokulatora typu Flocculator SW 1 firmy

Stuart Scientific. Czas szybkiego mieszania wynosił 1 min (200 obr./min), wolne mieszanie trwało 30 min (30 obr./min), a sedymentacja również 30 min. Dawkę optymalną ustalano w oparciu o obserwacje wizualne procesu flokulacji oraz wyniki analizy wody (próbki niesączone i przesączone – $0,45 \mu\text{m}$) po procesie sedymentacji (absorbancja w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{\text{cm}}$, barwa, mętność, glin). Do pomiaru absorbancji wykorzystano spektrofotometr UV-VIS (Carl Zeiss). Jako optymalną przyjęto dawkę koagulantu, która zapewniła najlepszą skuteczność oczyszczania wody. W sytuacji, gdy wzrost dawki tylko nieznacznie poprawił jakość wody oczyszczonej, jako dawkę optymalną przyjęto dawkę najniższą z zakresu, w którym uzyskano zbliżoną skuteczność oczyszczania wody. W drugim etapie (po typowej koagulacji i sedymentacji) próbki poddano rozbiciu w czasie 300 s przy prędkości obrotowej 270 obr./min. Po tym czasie ponownie zmniejszono prędkość obrotową do 30 obr./min i rozpoczęto powtórny flokulację oraz sedymentację, zachowując czasy trwania procesów jednostkowych i prędkości obrotowe takie jak w pierwszym etapie. Analizy jakości wody oczyszczonej wykonano jak w pierwszym etapie badań. Trzeci etap badań tym różnił się od etapu poprzedniego, że próbki natychmiast poddano rozbiciu, pomijając sedymentację. Parametry procesów jednostkowych zostały zachowane. Realizacja trzeciego etapu wymagała przygotowania nowych próbek wody surowej o takiej samej jakości, jak w poprzednim etapie. Porównanie jakości wody oczyszczonej w drugim i trzecim etapie badań, przy optymalnych dawkach koagulantu, pozwoliło na ocenę wpływu sedymentacji na zdolności kłaczków do powtórnej aglomeracji, a tym samym na ocenę skuteczności oczyszczania wody.

Czwarta seria badań posłużyła do analizy wpływu procesu sedymentacji na właściwości kłaczków przy różnych dawkach koagulantu. Podobnie jak w trzech poprzednich seriach, badania zrealizowano trzyetapowo, zgodnie z ustaloną poprzednio metodyką, przy czym zmniejszono intensywność barwy wody surowej do 40 gPt/m^3 . Analiza wyników badań przeprowadzonych w tej serii pozwoliła także na określenie wpływu dawki koagulantu oraz procesu sedymentacji na zdolność rozbitych kłaczków do reaglomeracji.

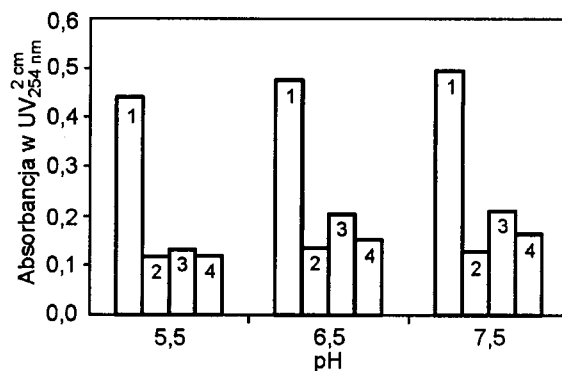
Omówienie wyników badań

W pierwszej serii badań przeprowadzono proces koagulacji przy $\text{pH}=7,5$. Woda surowa charakteryzowała się barwą około 80 gPt/m^3 . Na podstawie wyników badań uzyskanych w pierwszej serii ustalono dawkę optymalną, która wynosiła 2 gAl/m^3 (rys. 1). Prawdliwość wyboru dawki potwierdziły wartości barwy oraz absorbancji w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{\text{cm}}$ wody oczyszczonej, które wynosiły odpowiednio 15 gPt/m^3 i $0,129$.

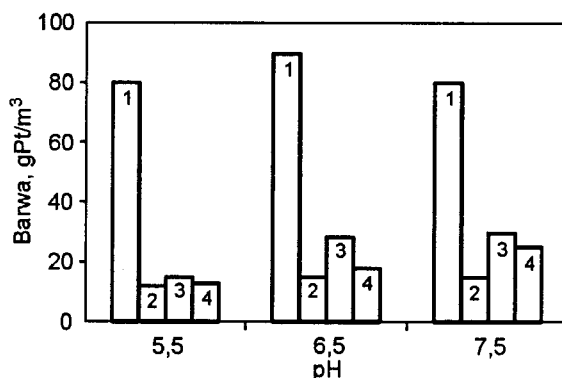


Rys. 1. Wpływ dawki koagulantu na skuteczność koagulacji przy $\text{pH}=7,5$

W drugim etapie, w którym kłaczków po I stopniu koagulacji (flokulacji i sedymentacji) poddano rozbiciu oraz powtórnej flokulacji i sedymentacji, stwierdzono pogorszenie jakości wody oczyszczonej, w porównaniu z jakością wody po typowym procesie koagulacji, tj. po flokulacji i sedymentacji (rys. 2 i 3).



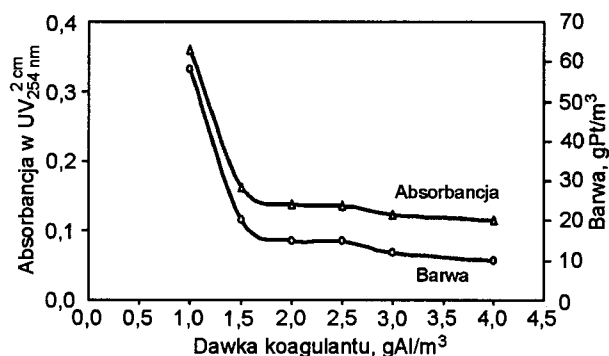
Rys. 2. Wpływ pH podczas flokulacji na zdolność kłaczków do powtórnej aglomeracji (pomiar absorbancji w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{\text{cm}}$)
(1 – woda surowa, 2 – po flokulacji i sedymentacji, 3 – po flokulacji, rozbiciu kłaczków oraz powtórnej flokulacji i sedymentacji, 4 – po flokulacji i sedymentacji, rozbiciu kłaczków oraz powtórnej flokulacji i sedymentacji)



Rys. 3. Wpływ pH podczas flokulacji na zdolność kłaczków do powtórnej aglomeracji (pomiar barwy)
(1 – woda surowa, 2 – po flokulacji i sedymentacji, 3 – po flokulacji, rozbiciu kłaczków oraz powtórnej flokulacji i sedymentacji, 4 – po flokulacji i sedymentacji, rozbiciu kłaczków oraz powtórnej flokulacji i sedymentacji)

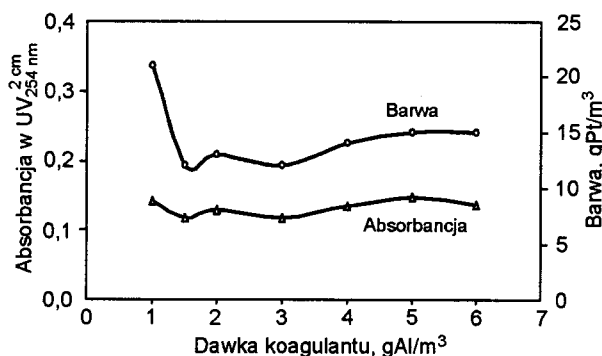
Po rozbiciu kłaczków pokoagulacyjne były tylko częściowo podatne na powtórny aglomerację. Przy dawce optymalnej nastąpił wzrost intensywności barwy z 15 gPt/m^3 , zanotowanej po pierwszym etapie, do 25 gPt/m^3 po powtórnej aglomeracji i sedymentacji. Jednak pomimo to, iż jakość wody oczyszczonej uległa pogorszeniu, wyniki badań trzeciego etapu wyraźnie wykazały, iż proces pośredniej sedymentacji korzystnie wpłynął na zdolność kłaczków do powtórnej aglomeracji. Poddając rozbiciu kłaczków z pominięciem pośredniej sedymentacji, powtórna aglomeracja skutkowała barwą wody około 30 gPt/m^3 .

Prowadząc proces typowej koagulacji w drugiej serii przy $\text{pH}=6,5$ dawką optymalną 2 gAl/m^3 (rys. 4), po sedymentacji zmniejszono intensywność barwy wody surowej z 90 gPt/m^3 do 15 gPt/m^3 . Rozbicie kłaczków po procesie sedymentacji oraz powtórnej aglomeracji i sedymentacji spowodowało tylko nieznaczne zwiększenie intensywności barwy wody do 18 gPt/m^3 , natomiast rozbicie kłaczków, które nie były poddane wcześniejszej sedymentacji wpłynęło na zwiększenie intensywności barwy do 28 gPt/m^3 (trzeci etap). Podobne zależności zaobserwowano podczas pomiarów absorbancji w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{\text{cm}}$.



Rys. 4. Wpływ dawki koagulantu na skuteczność koagulacji przy pH=6,5

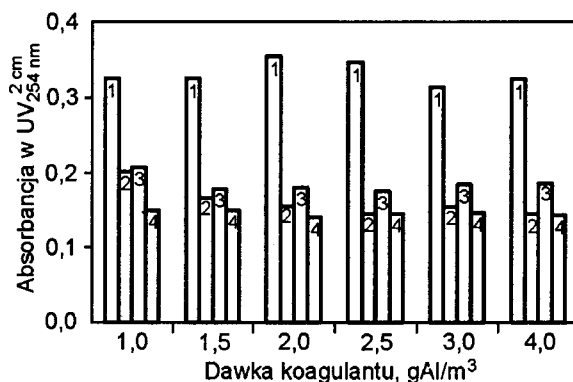
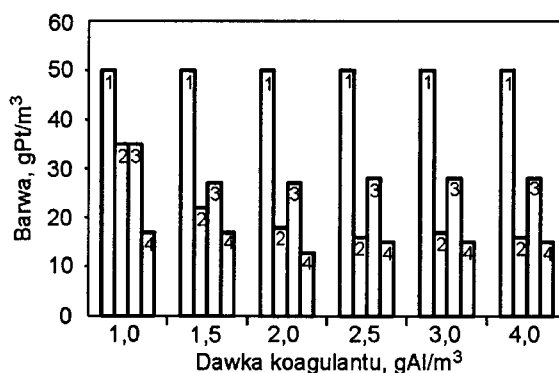
Dawkę optymalną koagulantu w trzeciej serii badań przy pH=5,5 ustalono na 1,5 gAl/m³ (rys. 5). W porównaniu z procesem koagulacji przeprowadzonym przy większym pH zauważono, iż rozbitcie kłaczków, zarówno bezpośrednio po flokulacji, jak i po flokulacji i sedymentacji, umożliwiło prawie całkowitą ich reaglomerację (rys. 2 i 3). Potwierdzają to zbliżone wartości absorbancji w UV oraz intensywności barwy uzyskane we wszystkich trzech etapach badań, tzn. po typowej koagulacji i sedymentacji (absorbancja w UV₂₅₄ nm – 0,118, barwa – 12 gPt/m³), po powtórnej flokulacji i sedymentacji z pośrednią sedymentacją (absorbancja w UV₂₅₄ nm – 0,12, barwa – 13 gPt/m³) oraz po powtórnej flokulacji i sedymentacji z pominięciem pośredniej sedymentacji (absorbancja w UV₂₅₄ nm – 0,131, barwa – 15 gPt/m³).



Rys. 5. Wpływ dawki koagulantu na skuteczność koagulacji przy pH=5,5

Wyniki te wyraźnie wskazują, iż pH w istotny sposób wpłynęło na strukturę kłaczków, zmieniając ich podatność na powtórnej aglomeracji. Im mniejsza była wartość pH, tym mniejszy był wpływ rozbitcia kłaczków na skuteczność oczyszczania wody. Uzyskane wyniki pozwalają również wnioskować, iż pośrednia sedymentacja wpłynęła na takie zmiany w strukturze kłaczków, które pozwoliły na ich większą zdolność do powtórnej aglomeracji.

W czwartej serii badań przy pH około 7,0 dokonano oceny wpływu dawki koagulantu na właściwości kłaczków otrzymanych bezpośrednio po flokulacji oraz po flokulacji i sedymentacji. Wyniki zaprezentowano na rysunkach 6 i 7. Jako dawkę optymalną przyjęto 2 gAl/m³, przy której woda oczyszczona charakteryzowała się intensywnością barwy 18 gPt/m³. Analiza obu wykresów wskazuje, iż rozbitcie kłaczków bezpośrednio po flokulacji, zarówno przy dawce optymalnej, jak i dawkach wyższych, nie pozwoliło na ich całkowitą reaglomerację, powodując zwiększenie intensywności barwy wody do 27 gPt/m³ przy optymalnej dawce koagulantu. Zauważono natomiast bardzo pozytywny wpływ pośredniej sedymentacji na skuteczność koagulacji po powtórnej flokulacji i sedymentacji.

Rys. 6. Wpływ dawki koagulantu na zdolność kłaczków do powtórnej aglomeracji przy pH=7,0 (pomiar absorbancji w UV₂₅₄ nm)
(1 – woda surowa, 2 – po flokulacji i sedymentacji, 3 – po flokulacji, rozbitciu kłaczków oraz powtórnej flokulacji i sedymentacji, 4 – po flokulacji i sedymentacji, rozbitciu kłaczków oraz powtórnej flokulacji i sedymentacji)Rys. 7. Wpływ dawki koagulantu na zdolność kłaczków do powtórnej aglomeracji przy pH=7,0 (pomiar barwy)
(1 – woda surowa, 2 – po flokulacji i sedymentacji, 3 – po flokulacji, rozbitciu kłaczków oraz powtórnej flokulacji i sedymentacji, 4 – po flokulacji i sedymentacji, rozbitciu kłaczków oraz powtórnej flokulacji i sedymentacji)

Przy dawce optymalnej koagulantu uzyskano intensywność barwy wody oczyszczonej wynoszącą 13 gPt/m³. Była to wartość niższa nawet w stosunku do uzyskanej w procesie typowej koagulacji i sedymentacji. Podobne tendencje zaobserwowano również w zakresie niższych dawek koagulantu od wartości optymalnej, gdzie rozbitcie kłaczków po sedymentacji, a następnie poddanie ich powtórnej flokulacji i sedymentacji w znaczący sposób poprawiło jakość wody oczyszczonej. Przykładowo, przy dawce 1,0 gAl/m³ po typowej koagulacji i sedymentacji barwa wody wyniosła 35 gPt/m³, podobnie jak po procesie powtórnej flokulacji i sedymentacji bez pośredniej sedymentacji, natomiast poddając kłaczkę rozbite po procesie pośredniej sedymentacji powtórnej flokulacji i sedymentacji zmniejszono intensywność barwy wody do 17 gPt/m³. Można stąd wnioskować, że w przypadku badanej wody proces pośredniej sedymentacji, nawet przy dawkach znacznie mniejszych niż optymalna, pozwolił na znaczący wzrost zdolności kłaczków do powtórnej aglomeracji, w konsekwencji dając wodę o jakości zbliżonej do uzyskiwanej podczas typowej koagulacji dawką optymalną.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż w przypadku pierwszych trzech serii badań, przy dawkach optymalnych koagulantu, rozbitcie kłaczków po procesie pośredniej sedymentacji, a następnie ich powtórna flokulacja i sedymentacja nie wpłynęły na poprawę jakości wody oczyszczonej, tak jak to zanotowano w czwartej serii. Przyczyn tego zjawiska należy upatrywać w różnym składzie jakościowym badanych wód, gdzie różna struktura

związków organicznych wywołujących barwę wody w istotny sposób zmieniła przebieg analizowanych procesów.

Wnioski

♦ Wielkość powstających kłaczków pokoagulacyjnych podczas procesu flokulacji jest wynikiem równowagi osiągniętej pomiędzy wzrostem kłaczków i ich rozpadem. W związku z tym, o ich końcowych wymiarach w znaczącym stopniu decyduje zdolność rozbitych kłaczków do powtórnej aglomeracji.

♦ Zastosowanie pośredniej sedymentacji w procesie koagulacji dwustopniowej w istotny sposób wpływa na właściwości kłaczków pokoagulacyjnych. Rozbicie kłaczków po pośredniej sedymentacji pozwala na poprawę zdolności kłaczków do reaglomeracji, z wyjątkiem kłaczków powstających przy pH=5,5, gdy nie zanotowano istotnego wpływu pośredniej sedymentacji na jakość wody oczyszczonej.

♦ Na strukturę powstających kłaczków ma wpływ pH wody podczas koagulacji, przy czym im większa jest jego wartość, tym kłaczkki mają mniejszą podatność na powtórna aglomerację.

LITERATURA

1. T. KROCZAK, K. PYRZ, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Porównanie skuteczności jedno- i dwustopniowej koagulacji zanieczyszczeń wody. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 4, ss. 49–52.
2. R. FRANVOIS, N. BEKAERT: Ageing of aluminium hydroxide flocs. *Water Research*, 1987, Vol. 21, No. 5, pp. 523–531.
3. R. FRANVOIS, N. BEKAERT: Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water Research*, 1985, Vol. 21, No. 9, pp. 1023–1030.
4. J. LEENTVAAR, M. REBHUN: Strength of ferric hydroxide flocs. *Water Research*, 1983, Vol. 17, No. 8, pp. 895–902.
5. D.S. PARKER, W.J. KAUFMAN, D. JENKINS: Floc breakup in turbulent flocculation processes. *Journal Sanit. Engng. Div. Am. Soc. Civ. Engrs.*, 1972, Vol. 98, No. SA1, pp. 79–99.
6. P. JARVIS, B. JEFFERSON, J. GREGORY, S.A. PARSONS: A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 2005, Vol. 39, No. 14, pp. 3121–3137.
7. J. GUMIŃSKA: Wpływ rodzaju koagulantu na trwałość kłaczków pokoagulacyjnych i skuteczność usuwania substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska*, 2006, nr 4, ss. 25–28.

Gumińska, J. Effect of Sedimentation on the Ability of the Flocs to Reagglomerate after Rupture in a Two-Stage Coagulation of Humic Substances in Water. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 2, pp. 9–12.

Abstract: The efficiency of coagulation depends to a great extent on the properties of the flocs being formed. The properties of the flocs are described by two basic parameters: their strength and their ability of reagglomeration. The problem takes on a sense of importance, as there are many points in a technological train where flocs are exposed to rupture, which, if occurs, reduces the efficiency of the water treatment process. Moreover, even during flocculation the increase in floc size is paralleled by the

process of floc breakage, so the final efficiency of flocculation is a function of the balance between floc formation and floc breakage. The results of the investigations into the two-stage coagulation of humic substances in water make it clear that the process of an intermediate sedimentation favorably affects the ability of the flocs to reagglomerate after rupture. The study has substantiated the potentiality for upgrading the treatment efficiency via two-stage coagulation and intermediate sedimentation when the water to be treated is characterized by a high colored matter content.

Keywords: Two-stage coagulation, humic substances, flocculation, floc rupture, floc strength, reagglomeration.