

BADANIE SKUTECZNOŚCI USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ KOLOIDALNYCH I ZAWIESIN Z WODY

1. Cel i zakres

Proces koagulacji w technologii uzdatniania wody stosowany jest wówczas, gdy dwu-, trzygodzinna sedymentacja nie wystarcza do usunięcia z wody bardzo drobnych zawiesin, którymi są najczęściej cząstki gliny, cząstki substancji koloidalnych i humusowych, bakterie i glony. Cząstki takie, o wielkości mniejszej od 0,002 mm, praktycznie nie opadają w osadniku. Usunięcie ich następuje po wprowadzeniu do wody surowej reagentów zwanych koagulantami, które ze składnikami wody tworzą osad w postaci kłaczków. Osad ten posiada zdolność destabilizacji zawiesin oraz koloidów.

Głównym celem badań technologicznych jest ustalenie optymalnej dawki koagulantu oraz wpływu niektórych parametrów, tj. odczynu, substancji wspomagających, na przebieg procesu koagulacji. Zakres badań sprowadzać się będzie do:

- ustalenia optymalnej dawki koagulantu - $Al_2/SO_4/3$,
- określenia wpływu odczynu na proces koagulacji siarczanem glinu,
- ustalenia wpływu flokulantu na wielkość kłaczków powstających w procesie koagulacji siarczanem glinu.

2. Podstawy teoretyczne

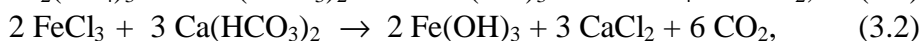
W technologii uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków metodami chemicznymi, koagulacja należy do najważniejszych procesów jednostkowych. Głównym celem tego procesu jest koagulacja substancji o rozproszeniu koloidalnym za pomocą elektrolitów, polegająca na destabilizacji cząsteczek koloidalnych, co z kolei umożliwia im łączenie się w większe skupiska widoczne gołym okiem, a nawet zdolne do sedymentacji. W charakterze koagulantów stosuje się najczęściej sole glinu i żelaza. W technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków pojęcie koagulacja nabiera szerokiego znaczenia, gdyż oprócz koagulacji właściwej obejmuje także procesy flokulacji i sedymentacji. Głównym jej celem jest obniżenie mętności i barwy wody lub ścieków, poprzez zniszczenie układów koloidalnych, intensyfikację flokulacji zawiesin trudno opadających oraz intensyfikację procesu sedymentacji wytworzonych osadów. Ponadto w wyniku koagulacji następuje obniżenie stężenia substancji organicznych, jonów metali ciężkich, fosforanów, krzemionki, bakterii i wirusów. Proces koagulacji stosuje głównie się na stacjach uzdatniania wód powierzchniowych.

Mętność lub barwę wody powodują cząstki stałe - zawiesiny oraz cząstki bardzo drobne o wymiarach 10^{-7} do 10^{-5} cm. Cząstki takie nazywamy koloidami. Mają one jednoimienne ładunki pochodzące bądź od adsorpcji jonów elektrolitów znajdujących się w środowisku dyspersyjnym, bądź też (w niektórych przypadkach) ładunek ten jest rezultatem własnej dysocjacji elektrolitycznej (w przypadku związków wielkocząstkowych). Cząstka koloidowa jest tym stabilniejsza, im ma mniejsze rozmiary i większy ładunek.

Koloidy występujące w wodzie mogą być zarówno hydrofilowe (zdolne do hydratacji), jak i hydrofobowe (nie adsorbujące wody). Koloidy mogą być organiczne (np. substancje humusowe) lub mineralne (np. związki żelaza, krzemu).

Jednym ze sposobów naruszenia trwałości układów koloidowych jest zobojętnienie przez wprowadzanie do wody jonów lub koloidów naładowanych ładunkiem przeciwnym. Zachodzi wtedy zjawisko zlepiania się cząstek i powstawania kłaczków o dość znacznych wymiarach. Ten proces usuwania koloidów z wody nosi nazwę *koagulacji*, a używane do tego substancje nazywane są *koagulantami*. Koagulantami mogą być sole żelaza i glinu. Po dodaniu ich do

wody ulegają dysocjacji elektrolitycznej na kationy i aniony, które reagują z substancjami powodującymi zasadowość naturalną wody (a w razie jej wyczerpania z podwyższoną sztucznie zasadowością), tworząc nierozpuszczalne w wodzie wodorotlenki. Koloidy wodorotlenków metali, które mają ładunek dodatni, reagują z ujemnie naładowanymi koloidami, stanowiącymi zanieczyszczenie wody i w wyniku tego następuje wzajemna ich koagulacja. Powstałe początkowo cząstki zawiesin o średnicy 10^{-3} mm stanowią zarodki, które następnie rozrastają się tworząc widoczne gołym okiem kłaczkki. Po dodaniu do wody koagulantów glinowych i żelazowych przebiegają następujące reakcje chemiczne:



Powstanie kłaczków z koloidowych wodorotlenków uzależnione jest od wartości odczynu, w jakim prowadzona jest koagulacja. Omówiona powyżej zasada destabilizacji koloidów przez dodawanie do wody koagulantów nosi nazwę *koagulacji objętościowej*. Przy koagulacji objętościowej proces kłaczkowania wskutek zlepiania się cząstek koloidowych zachodzi w całej objętości układu koloidowego. Ten rodzaj koagulacji składa się z następujących procesów jednostkowych:

- Mieszania szybkiego, w czasie którego następuje rozproszenie dodanego koagulantu w całej objętości oczyszczonej wody, destabilizacja koloidów, i proces chemicznego wytrącania cząstek z wody (początek kłaczkowania). Bardzo intensywne mieszanie zachodzi w czasie do 120 s.
- Mieszania wolnego, w czasie którego zachodzi proces flokulacji wytrąconych osadów. Intensywność mieszania dobiera się w taki sposób, aby z jednej strony nie następowała sedymentacja kłaczków osadu, z drugiej nie może następować rozrywanie kłaczków. Czas flokulacji wynosi od 6 – 45 min.
- Sedymentacji osadów.
- Filtracji pospiesznej.

Można proces koagulacji prowadzić i w taki sposób, aby powstawanie żelu zachodziło na powierzchni jakiegoś ciała o wymiarach znacznie większych od wymiarów cząsteczek koloidowych. Ten rodzaj koagulacji nazywa się *koagulacją powierzchniową* i prowadzi się ją na filtrach kontaktowych. Mimo wielu zalet koagulacja powierzchniowa nie jest jeszcze zbyt rozpowszechniona w praktyce uzdatniania wody. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy jest znaczna zależność efektu koagulacji od temperatury.

W charakterze koagulantów stosuje się najczęściej roztwory siarczanu glinowego, siarczany i chlorki żelazawe i żelazowe, rzadziej glinian sodu. W przypadku gdy konieczna jest alkalizacja wody, stosuje się wapno w postaci mleka lub wody wapiennej a także lepszy ze względów eksploatacyjnych ale droższy wodorotlenek sodowy.

W celu zintensyfikowania procesu flokulacji (szczególnie przy niskich temperaturach wody) stosuje się do oczyszczanej wody flokulanty nieorganiczne lub organiczne. Do flokulantów nieorganicznych należy krzemionka aktywowana, flokulanty organiczne to syntetyczne polimery - polielektrolity, np. Zetag, Magnafloc.

Mechanizm działania polielektrolitów nie jest dokładnie znany. Natomiast efekty są duże, podobnie jak przy stosowaniu aktywowanej krzemionki, która:

- przyspiesza powstawanie gęstych i dużych kłaczków oraz skraca czas flokulacji,
- umożliwia przebieg procesu koagulacji w niskich temperaturach (nawet ok. 0°C),
- wydatnie zmniejsza zużycie koagulantu (o 30-50%),
- ułatwia opadanie osadu, który jest bardziej zbity i dzięki czemu posiada większy ciężar właściwy.

W ostatnich latach coraz częściej w charakterze koagulantów używa się polimery glinowe, np. PAX, PCBA lub polimery żelazowe, np. PIX.

Innymi środkami wspomagającymi proces koagulacji są: silne utleniacze, np. chlor lub ozon, wapno dodawane do wody w celu korekty odczynu, obciążniki, tj. gliny, bentonit, żużle pyliste, popioły lotne umożliwiają koagulację w niskich temperaturach ($< 10^{\circ}\text{C}$).

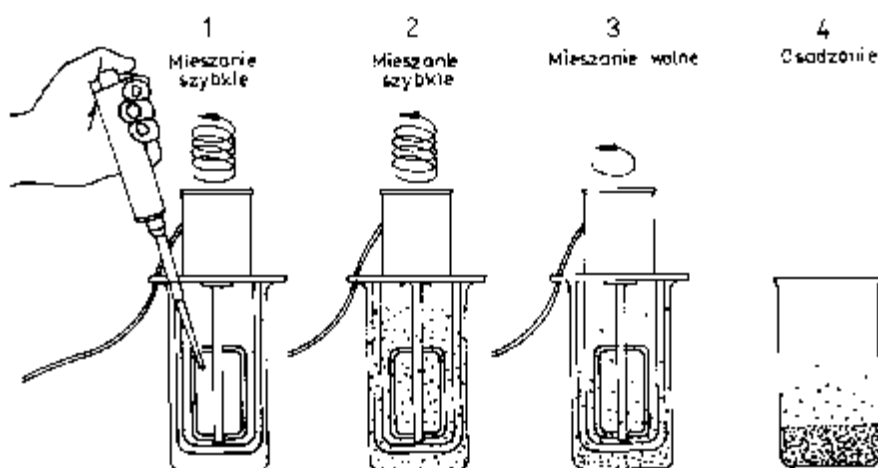
Na przebieg koagulacji mają wpływ czynniki chemiczne i fizyczne. Do chemicznych zalicza się stężenie i rodzaj zanieczyszczeń w wodzie, odczyn i skład chemiczny wody. Fizyczne czynniki wywierające wpływ na proces koagulacji to: temperatura, wielkość dawki koagulantu oraz czas i szybkość mieszania.

Koagulacja, poprzez zależność od wielu parametrów jest procesem złożonym i dlatego projektowanie urządzeń do koagulacji zanieczyszczeń wody lub ścieków zawsze musi być poprzedzone badaniami nad określeniem optymalnych parametrów procesu, przynajmniej w skali laboratoryjnej

3. Opis stanowiska badawczego

Aparatura i sprzęt:

- Sześciostanowiskowy miniflokulator laboratoryjny firmy Kemira, którego część roboczą przedstawiono na rys. 3.1,



Rys. 3.1. Koagulacja zanieczyszczeń wody w miniflokulatorze [3.3]

Parametry pracy miniflokulatora są następujące:

mieszanie szybkie $t = 5 - 60 \text{ s}$ $V = 200 - 400 \text{ obr/min}$

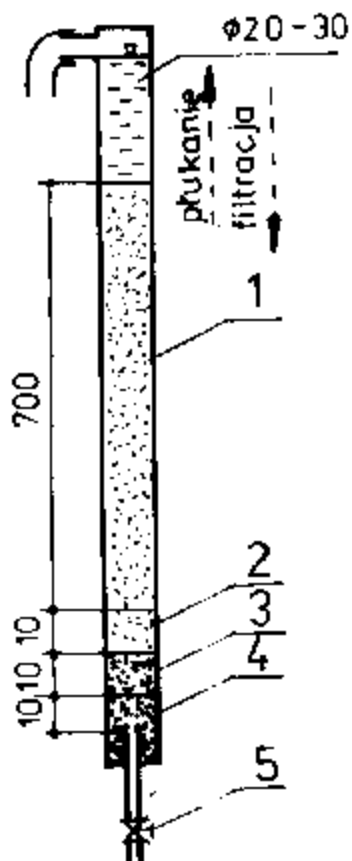
mieszanie wolne $t = 5 - 60 \text{ min}$ $V = 20 - 40 \text{ obr/min}$

sedymentacja $t = 5 - 60 \text{ min}$

- Kolorymetr, pH-metr, leje Imhoffa.
- Laboratoryjny filtr piaskowy (rys. 3.2).

Odczynniki i szkło:

- Roztwór siarczanu glinowego, wodorotlenku sodowego, flokulantu.
- Odczynniki i szkło do oznaczeń analitycznych zgodnie z Polskimi Normami.



Rys. 3.2. Laboratoryjny filtr piaskowy: 1 - warstwa czynna piasek ($d = 0.8-1.4$ mm $d_{60}/d_{10} = 1.7$), 2, 3, 4 - warstwa podtrzymująca, żwirowa $d = 2-4$; $4-6$; $6-10$ mm, 5 - zawór do regulacji szybkości filtracji

4. Metodyka badań

4.1. Analiza wody surowej

W dobrze wymieszanej wodzie surowej należy oznaczyć: barwę, mętność, odczyn, zasadowość, wolny dwutlenek węgla.

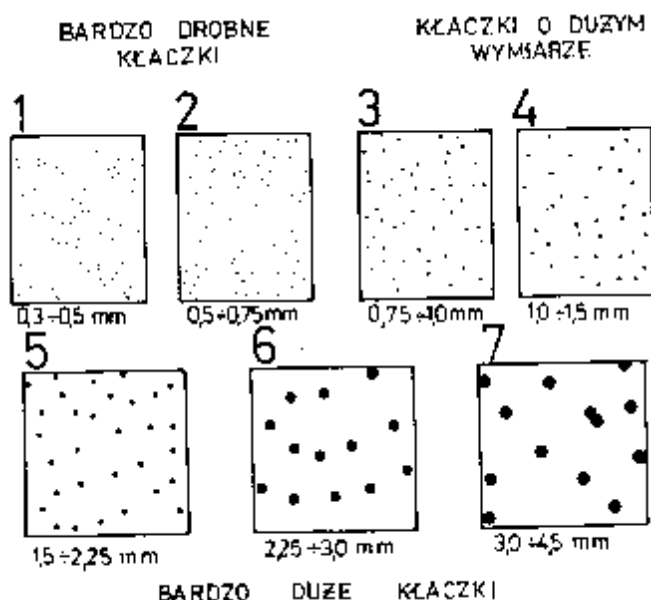
4.2. Wybór optymalnej dawki koagulantu

- Sześć zlewek napęlić badaną wodą - po 1 dm^3 i zamontować mieszadła.
- Na pulpicie sterowniczym miniflokulatora nastawić parametry pracy: czasy i intensywności mieszania szybkiego i wolnego, czas sedymentacji, podane przez prowadzącego ćwiczenia.
- Załączając kolejno pracę mieszadeł, na początku mieszania szybkiego wprowadzić do wody koagulant w dawkach podanych przez prowadzącego ćwiczenia.

Od wielkości i postaci powstających kłaczków zależy efekt usuwania z wody domieszek koloidalnych i rozpuszczonych, jak również efekt osadzania się powstałych aglomeratów. Ze względu na to w trakcie ćwiczenia należy dokładnie obserwować i zapisywać zmiany zachodzące w próbach wody. Wyniki obserwacji przedstawić w postaci zestawienia tabelarycznego (tab.3.1)

Uwaga: Zaleca się przyjąć umowny sposób zapisywania wyników obserwacji:

- brak jakichkolwiek zmian w wyglądzie próbki
- o opalizacja próbki
- + wyraźne zmętnienie próbki
- + początek kłaczkowania
- + bardzo drobne zawiesiny
- ++ zawiesiny o dość dużym wymiarze
- +++ bardzo duże kłaczkowanie zawiesin
- ↓ wolne opadanie zawiesin
- ↓↓ szybkie opadanie zawiesin
- „0” początek osadzania



Rys. 3.3. Podział kłaczków pod względem ich wielkości

Po ustalonym czasie osadzania należy z każdej zlewki ostrożnie pobrać $0,5 \text{ dm}^3$ wody i oznaczyć: barwę, odczyn, mętność, utlenialność.

Na podstawie wyników i obserwacji wizualnych wybrać optymalną dawkę koagulantu. Następnie próbę wody (z tą dawką) przefiltrować przez filtr piaskowy z prędkością filtracji ok. 5 m/h. Pierwszą porcję filtratu należy odrzucić, a w przefiltrowanej wodzie wykonać oznaczenia jak w wodzie surowej. Wyniki badań należy zestawić tabelarycznie i graficznie (tab. 3.2, rys. 3.4).

- d) Wskazaną przez prowadzącego ćwiczenia próbę wody bezpośrednio po zakończeniu mieszania wolnego przelać ostrożnie do leja Imhoffa i obserwować przebieg procesu sedymentacji, notując zmiany objętości osadu w czasie. Wyniki przedstawić graficznie na rys. 3.5.

4.3. Wpływ odczynu na efekt koagulacji wody

- Do sześciu zlewek napełnionych badaną wodą dodawać kolejno 0,05 n HCl lub 0,05 n NaOH w takiej ilości, aby uzyskać odczyny równe pH = 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,5; 9,0 a następnie zamontować mieszadła.
- Parametry pracy miniflokulatora takie, jak ustalono w p-cie 3.4.2.b).
- Postępować wg p-tu 3.4.2.c), dodając do wszystkich prób jednakową, optymalną dawkę siarczanu glinowego.

Wyniki analizy wody sklarowanej zestawić w tabeli 3.3.

4.4. Wpływ flokulantu na efekt koagulacji

- Jak w p-cie 3.4.2. a)
- Parametry pracy takie, jak ustalono w p-cie 3.4.2. b)
- Postępować tak jak w p-cie 3.4.2. c), dodając do wszystkich prób jednakowe dawki koagulantu, w wielkości 80% dawki optymalnej, a pod koniec mieszania szybkiego dawki flokulantu podane przez prowadzącego ćwiczenia.

Wyniki analizy wody sklarowanej zestawić w tabeli 3.4.

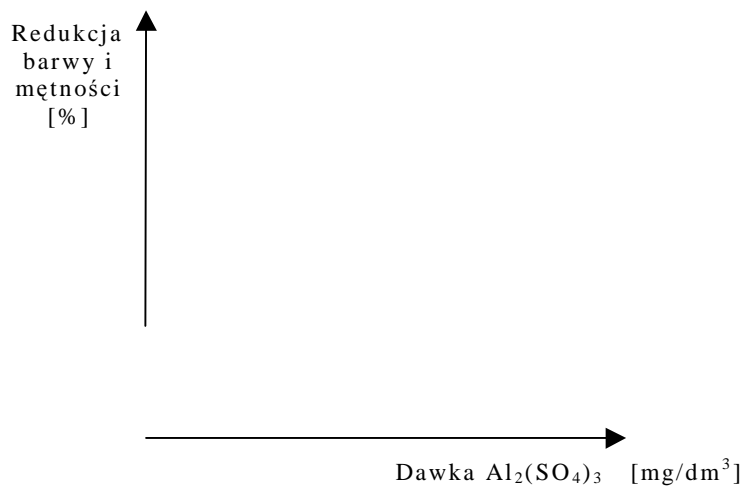
5. Analiza wyników i wnioski

Tabela 3.1. Wpływ dawki koagulantu na efekt sedymentacji i koagulacji

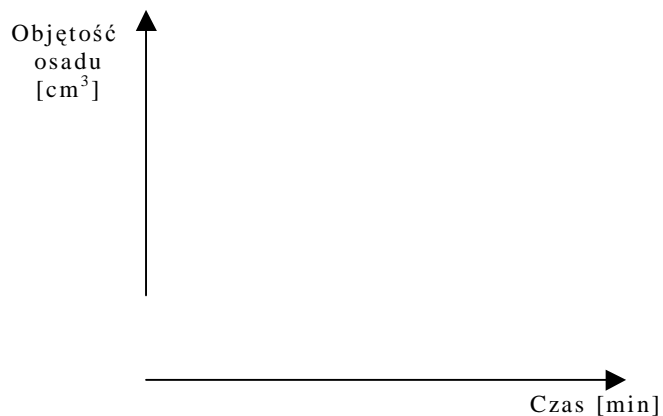
Dawka koagulantu [mg/dm ³]	Czas obserwacji [min]								
	Wolne mieszanie				Sedymentacja				
	1	5	10	15	5	10	15	20	30

Tabela 3.2. Wpływ dawki koagulantu na efekt koagulacji

Rodzaj procesu	Oznaczenia	Jednostki	Wyniki analizy					
Woda surowa	Barwa	mg Pt/dm ³						
	Mętność	mg SiO ₂ /dm ³						
	Odczyn	pH						
	Zasadowość	mval/dm ³						
	CO ₂ wolny	mg/dm ³						
Dawka Al ₂ (SO ₄) ₃ • 18 H ₂ O		mg/dm ³						
Woda po sedymentacji	Odczyn	pH						
	Barwa	mg Pt/dm ³						
	Mętność	mg SiO ₂ /dm ³						
	Zasadowość	mval/dm ³						
Woda po przefiltrowaniu	Odczyn	pH						
	Barwa	mg Pt/dm ³						
	Mętność	mg SiO ₂ /dm ³						
	Zasadowość	mval/dm ³						



Rys. 3.4. Zależność efektu koagulacji od dawki koagulantu



Rys. 3.5. Sedymentacja osadu w leju Imhoffa

Tabela 3.3. Wpływ odczynu na efekt koagulacji
Dawka $Al_2(SO_4)_3 - mg/dm^3$

Oznaczenie	Jednostka	Próby o początkowym odczynie					
		6,0	6,5	7,0	7,5	8,5	9,0
Odczyn	pH						
Barwa	mg Pt/dm ³						
Mętność	mg SiO ₂ /dm ³						
Zasadowość	mval/dm ³						

Tabela 3.4. Wpływ dawki flokulantu na efekt koagulacji
Dawka $Al_2(SO_4)_3 - mg/dm^3$

Oznaczenie	Jednostka	Dawka flokulantu mg/dm ³					
Odczyn	pH						
Barwa	mg Pt/dm ³						
Mętność	mg SiO ₂ /dm ³						
Zasadowość	mval/dm ³						

6. Literatura

- [3.1] Grygorczak E., Miedziałkowski J., Wierzbicki T.: Technologia wody i ścieków cz. 1. Politechnika Białostocka. Białystok 1988
- [3.2] Jankowska M.: Zastosowanie modyfikowanych koagulantów glinowych do usuwania domieszek wód. Ochrona Środowiska. Nr 3 Vol. 62 (1996)
- [3.3] Poradnik: Oczyszczanie ścieków i uzdatnianie wody. Kemipol – Police 1995