

Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających

Renata Świdowska, Anna M. Anielak

Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Wody powierzchniowe najczęściej oprócz organicznych i mineralnych cząstek koloidalnych powodujących mętność zawierają substancje rozpuszczone, w tym humusowe, nadające wodzie zapach i barwę. Substancje humusowe (SH) będące wielkocząsteczkowymi produktami humifikacji cząstek roślinnych i zwierzęcych, mają bliżej nieokreśloną strukturę chemiczną z fragmentami alifatycznymi i aromatycznymi o różnym stopniu rozgałęzienia. Do niedawna substancje te były uważane za nieszkodliwe i usuwano je z wody ze względów estetycznych. Okazało się jednak, że posiadają liczne grupy funkcyjne, głównie karboksylowe i fenolowe, które nadają im elektryczny charakter i silne właściwości sorpcyjne. Dlatego w wodach są nośnikami wielu substancji organicznych i nieorganicznych, w tym toksycznych pestycydów, ftalanów czy metali ciężkich, zwłaszcza jonów miedzi i ołowiu [1]. Badania potencjału elektrokinetycznego wykazały, że kwasy fulwowe i huminowe mają potencjał elektrokinetyczny ujemny, a jego wartość bezwzględna maleje ze wzrostem pH i ilości zaadsorbowanych kationów metali. Ze wzrostem zawartości metali w SH maleje również stopień ich dyspersji, a także absorbancja roztworów kwasów fulwowych [2,3]. W procesach utleniania i dezynfekcji wody substancje humusowe są prekursorami związków chloroorganicznych o właściwościach kancerogenicznych i mutagennych. Dlatego konieczne jest dokładne ich usunięcie z wody wraz z asocjowanymi z nimi zanieczyszczeniami.

Do usuwania z wód powierzchniowych substancji koloidalnych i barwnych stosuje się proces koagulacji, głównie solami glinu i żelaza, które w wodzie łatwo ulegają hydrolizie i wytrącają się w postaci hydroksokompleków o różnym ładunku powierzchniowym, w zależności od pH wody. W wyniku

oddziaływania elektrostatycznego zachodzi sorpcja oraz koagulacja substancji rozpuszczonych i koloidalnych. Powstają kłaczkki, które następnie usuwane są w procesie sedymentacji [4]. Prędkość opadania cząstek można zwiększyć dodając w procesie koagulacji substancje wspomagające (SW), które adsorbując się na powierzchni lub wewnątrz flokuł zwiększają ich ciężar i stanowią tzw. obciążnik. Często substancje te wykazują właściwości adsorpcyjne. Jako SW można stosować bentonit, gliny, ziemię Fullera czy też węgiel aktywny. Substancje te w zależności od czasu ich dozowania, rodzaju i dawki koagulantu, składu i pH wody, a także potencjału powierzchniowego koagulowanych cząstek mogą działać z różną efektywnością, czasami powodując pogorszenie podstawowych wskaźników, takich jak barwa i mętność.

Celem pracy było określenie wpływu czasu dozowania i właściwości fizykochemicznych wybranych substancji wspomagających na efektywność oczyszczania wody powierzchniowej, zawierającej substancje humusowe o określonych właściwościach chemicznych i fizykochemicznych.

2. Metodyka badań

2.1. Otrzymywanie substancji humusowych i ich chemiczna analiza

Substancjami humusowe, występujące w wodach naturalnych, są cząstkami koloidalnymi, a ich budowa chemiczna i strukturalna jest zróżnicowana w zależności od ich pochodzenia. W procesie humifikacji szczątków roślinnych i zwierzęcych zachodzą przemiany biochemiczne i chemiczne decydujące o ostatecznej budowie SH. Usuwanie tych substancji w procesie koagulacji będzie zależało od rodzaju ich grup funkcyjnych, wielkości cząsteczek elementarnych, chemicznej czystości decydującej o powstawaniu organicznych kompleksów. Stąd przed rozpoczęciem zasadniczych badań dotyczących procesu koagulacji przeprowadzono szczegółową analizę SH, polegającą na określeniu zawartości pierwiastków elementarnych i metali śladowych oraz widma w podczerwieni. Badania te uznano za niezbędne, ponieważ tylko pełna analiza SH jest podstawą do przeprowadzenia prawidłowej interpretacji zachodzących zjawisk w procesie koagulacji.

Do badań użyto substancji humusowych ekstrahowanych z rzecznych osadów dennych według metody opisanej w pracy [5], a sporządzonej w oparciu o informacje zawarte w pracach [6,7], w której to metodzie wykorzystano różną rozpuszczalność w kwasach i alkaliach poszczególnych frakcji.

Analizę składu elementarnego wyizolowanych kwasów fulwowych i huminowych wykonano w aparacie Perkin Elmer CHNS 140 metodą półmikro.

Analizę spektrofotometryczną w podczerwieni kwasów fulwowych i huminowych wykonano w aparacie Hewlett Packard IR 15 I stosując technikę pastylki kompensacyjnej z KBr.

Zawartość metali ciężkich w kwasach humusowych oznaczono metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej (ASA) w aparacie Video 11 E (Thereno Ierrell Ash) stosując technikę płomieniową: powietrze – acetylen dla Co, Fe, Cu, Cd, Pb, Zn. Próbkę kwasów uprzednio mineralizowano mieszaniną HNO_3 i HClO_4 (1:1). Stężenie Al wyznaczano spektrofotometrycznie w próbce zmineralizowanej za pomocą H_2SO_4 i H_2O_2 .

2.2. Wyznaczanie potencjału elektrokinetycznego

Potencjał elektrokinetyczny zastosowanych substancji wspomagających wyznaczano metodą paraboli, dokonując pomiaru na dziewięciu głębokościach celki pomiarowej na Zetametrze EKB 1.1. firmy EKOBUDEX, wg metody opisanej przez Anielak [8].

Zawiesinę badanej SW o zagęszczeniu 0,5 g/L celem dokładnego zwilżenia powierzchni cząstek przygotowywano 24 h przed pomiarem potencjału ζ . Korektę pH roztworu zawiesinowego dokonywano za pomocą 0,1 n NaOH lub 0,1 n HCl. Pomiary wykonywano przy natężeniu prądu $E = 16,46 \text{ V/cm}$ oraz temperaturze $t = 295 \div 299 \text{ K}$, długość drogi pomiarowej wynosiła 700 μm .

2.3. Sposób prowadzenia procesu koagulacji

Badania procesu koagulacji przeprowadzono na wodzie modelowej, utworzonej na bazie wody wodociągowej, wzbogaconej krzemionką w ilości 10 mg/L, nadającą jej mętność oraz substancjami humusowymi w ilości 20 lub 40 mg/L, zawierającymi 60% kwasów fulwowych i 40% kwasów huminowych. Następnie wodę modelową odstawiano na 24 godziny celem ustabilizowania jej składu.

Wodę koagulowano solami $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, których stałe stężenie określono doświadczalnie. Do wody oprócz koagulantu dodawano bentonit naturalny lub inną substancję wspomagającą (przygotowaną w formie zawiesiny), dozowaną 5 minut przed lub 5 minut po koagulancie. Proces koagulacji prowadzono przyjmując czas szybkiego mieszania równy 2 minuty (dla samego koagulantu) i wolnego 20 minut. Następnie celem wysedymentowania skoagulowanych kłaczków próbę odstawiano na 60 minut. Po tym czasie pobierano ze stałej wysokości sklarowaną ciecz i spektrofotometrycznie oznaczano jej barwę (rzeczywistą) i mętność. Barwę oznaczano w klarownej, uprzednio odwirowanej (3000 obr/min, 10 min) próbce. Mierzono absorbancję na spektrofotometrze HP 8453 przy długości fali 455 nm i odczytywano barwę wody z krzywej wzorcowej, sporządzonej na wzorcach Pt-Co.

Mętność wody mierzono przy długości fali 860 nm (zgodnie z zaleceniami HACH), przy której wpływ barwy wody na wartość mierzonej mętności jest już nieistotny. Wzorce mętności przygotowano metodą formazynową, zgodnie z PN-77-C-04583.

2.4. Metodyka obliczeń statystycznych

Do badań przyjęto najprostszy układ doświadczalny, kompletnej randomizacji, w którym porównuje się c różnych obiektów eksperymentalnych w oparciu o n jednostek opisywanych za pomocą cechy y (zmiennej wynikowej). W układzie tym przyjęto 5 różnych czynników i 2 poziomy ich wartości niższy (N) i wyższy (W) o następujących wartościach:

A – dawka substancji wspomagających, N=2 mg/L, W=10 mg/L;

B – pH, N=5,0, W=7,5;

C – stężenie substancji humusowych, N=20 mg/L, W=40 mg/L;

D – czas dodawania substancji wspomagających, N=5 minut przed koagulantem (-5) W=5 minut po koagulancie (+5));

E – twardość wody, N=7,5 mval/L, W=10,0 mval/L.

W badaniach były dwie zmienne wynikowe: barwa [mg Pt/L] i mętność [mg/L]. Badania prowadzono w dwóch blokach ($k = 2$) kompletnie zrandomizowanych, tzn. przy pełnej liczbie kombinacji. Ilość różnych obiektów eksperymentalnych w jednym bloku wynosiła $c = 2^5$, a jednostek eksperymentalnych $n = 2 \times 2^5$.

Celem określenia istotności efektów głównych i interakcji, porównywano wartość funkcji testowej (obliczonej ze wzoru: $F^o = \frac{V_k}{V_e}$, gdzie: V_k jest średnim kwadratem dla kombinacji a V_e – średnim kwadratem dla błędu) z wartością funkcji granicznej $F_{0,05}$, odczytanej z tablic F Snedecora przy $V_k = c - 1$ i $V_e = (c - 1)(k - 1)$ stopniach swobody.

Charakterystyki statystyczne obliczano metodą Yatesa [9,10] wykorzystując technikę komputerową.

3. Charakterystyka substancji humusowych użytych do badań

Zawartość pierwiastków elementarnych w kwasach fulwowych i huminowych, w przeliczeniu na bezpopielną masę, przedstawiono w tabeli 1.

Badania wykazały znacznie większy procentowy udział węgla w kwasach huminowych. Obliczony stosunek atomowy H/C jest mniejszy dla kwasów huminowych i świadczy o ich większej aromatyczności. W strukturze kwasów fulwowych przeważają łańcuchy alifatyczne z grupami: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$.

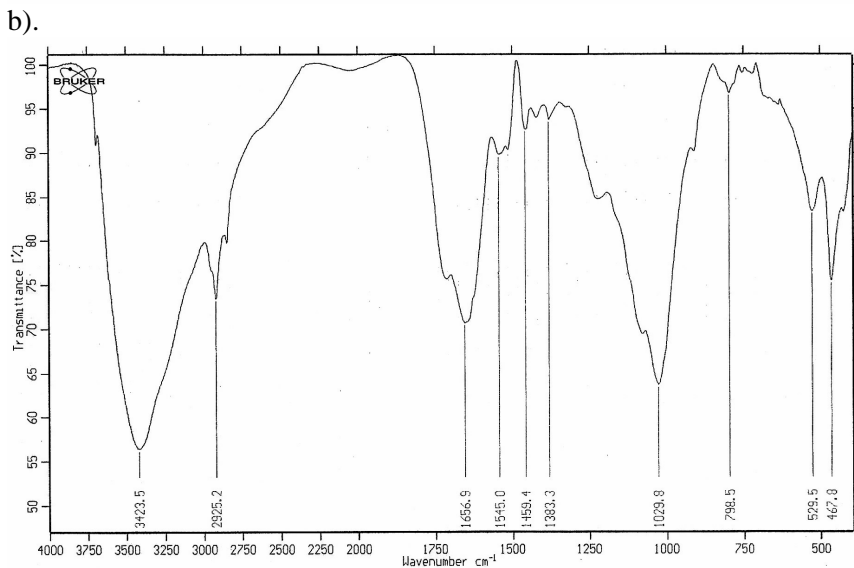
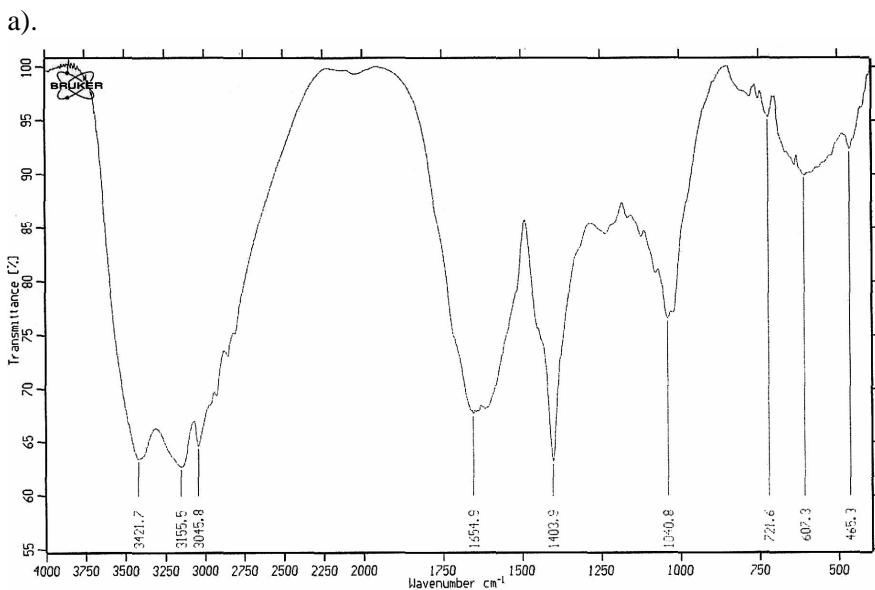
Zawartość azotu > 1% w kwasach huminowych jest charakterystyczna dla osadów, mniejsze jego ilości obserwuje się w przypadku, gdy substancje humusowe pochodzą z ługowania roślinności. W przypadku transportu kwasów huminowych przez gleby iloraz C/N powinien wynosić < 50 [11]. W analizowanych kwasach huminowych jest równy 11,78.

Tabela 1. Skład elementarny substancji humusowych, obliczony dla bezpopielnej masy
Table 1. The elementary composition of humic substances calculated for ashless mass

Pierwiastek i iloraz atomowy	Kwasy fulwowe	Kwasy huminowe
Pierwiastek [%] (w bezpopielnej masie):		
C	30,58	45,84
H	5,15	6,00
N	8,60	4,54
S	1,38	1,76
O (obliczony z różnicy)	54,29	41,86
Zawartość popiołu [%]	4,52	25,23
Stosunki atomowe:		
H/C	2,02	1,57
C/N	4,15	11,78
O/C	1,33	0,68

Do oceny składu elementarnego substancji humusowych przydatna jest również zawartość tlenu oraz iloraz atomowy O/C, który informuje o zawartości węglowodanów w SH. Obliczona z różnicy zawartość tlenu w kwasach huminowych, wynosząca 41,86%, świadczy o dobrym natlenieniu wody, natomiast iloraz O/C równy 0,68 wskazuje na to, że węglowodany w kwasach huminowych są zredukowane w wyniku rozkładu [11]. Natomiast dużo wyższa zawartość tlenu w kwasach fulwowych w porównaniu z huminowymi oraz większy iloraz O/C świadczy o większej ilości grup karboksylowych w strukturze kwasów fulwowych.

Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasów fulwowych i huminowych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Widmo absorpcyjne w podczerwieni:
a) kwasów fulwowych, b) kwasów huminowych

Fig. 1. Infrared spectra of fulvic acids (a) and humic acids (b)

W widmie absorpcyjnym kwasów huminowych można wyróżnić kilka pasm pochodzących od typowych dla KH ugrupowań. Są to przede wszystkim: pasmo przy 3423 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających grup OH połączonych wiązaniami wodorowymi, pasmo przy 2925 cm^{-1} (drgania rozciągające alifatycznych C-H), pasmo przy 1720 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O w grupach COOH i w ketonach) oraz pasmo przy 1650 cm^{-1} (drgania rozciągające C=C w pierścieniach aromatycznych oraz C=O połączonych wiązaniami wodorowymi w amidach I-rzędowych). Charakterystyczne dla KH są również piki przy 1030 cm^{-1} i 468 cm^{-1} , które można przypisać drganiom rozciągającym C-O w węglowodanach oraz drganiom zginającym pierścieni aromatycznych i grup Me-OH.

Interpretacja widma dla kwasów fulwowych jest zbliżona do kwasów huminowych, aczkolwiek można zaobserwować bardziej wyraźne pasmo przy 1720 cm^{-1} , co wskazuje na większą ilość grup karboksylowych w strukturze kwasów fulwowych. Ponadto pojawił się nowy, ostry pik przy $1403,9\text{ cm}^{-1}$, który jest wynikiem drgań rozciągających asymetrycznych w grupie $-\text{COO}^-$. Zmalała natomiast intensywność pasma wskazującego na obecność pierścieni aromatycznych ($465,3\text{ cm}^{-1}$).

Wyniki oznaczeń zawartości wybranych metali śladowych w próbkach kwasów fulwowych i huminowych zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość metali śladowych w próbkach kwasów fulwowych i huminowych
Table 2. Content of trace metals in fulvic and humic acids samples

Rodzaj próby	Stężenie, $\mu\text{g/g}$									
	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Cd	Pb	Zn	Cr	Al
Kwasy fulwowe	34,9	1154	32,5	6,9	1,5	<0,77	4,6	8,6	1,9	0,5
Kwasy huminowe	43,7	9623	262,5	77,9	6,5	2,1	30,6	132,9	140,4	2450

Kwasy huminowe zawierają znacznie większe stężenia metali śladowych, w wielu przypadkach o rząd większe, niż kwasy fulwowe. Stwierdzono w kwasach huminowych szczególnie duże stężenie żelaza (około 10 mg/g) i miedzi. Należy również zwrócić uwagę na dużą zawartość glinu ($2450\text{ }\mu\text{g/g}$), który pochodzi prawdopodobnie z glinokrzemianów tworzących z kwasami huminowymi połączenia mineralno-organiczne.

Związki kompleksowe SH z tymi metalami, tworzące cząstki koloidalne bądź zawieszynowe, powstają w wyniku elektrostatycznego oddziaływania dodatnich ładunków kationów metali na ujemne grupy funkcyjne substancji humusowych. To wpływa na ciągłą ich kumulację na dnie zbiorników wodnych.

Zawartość metali śladowych w SH wskazuje na ich obecność w wodach powierzchniowych i należy sądzić, że będą one wpływały na charakter powierzchniowy kwasów fulwowych i huminowych, a także mogą być czynnikiem mostkującym w procesie koagulacji.

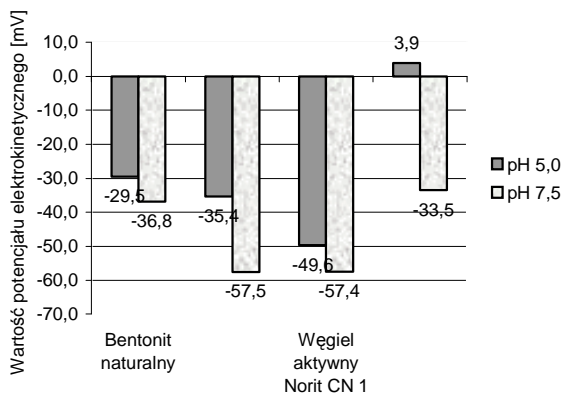
4. Substancje wspomagające

W badaniach użyto następujące substancje wspomagające:

- *Bentonit naturalny*, którego podstawowym składnikiem jest montmoryllonit - minerał ilasty. Montmoryllonit charakteryzuje się nadmiarem ujemnego ładunku, który kompensowany jest przez kationy międzypakietowe decydujące o ich właściwościach [4]. Pojemność sorpcyjna zastosowanego w badaniach bentonitu, oznaczona metodą adsorpcji błękitu metylenowego, wynosiła około 100 mval/100 g bentonitu.
- *Bentonit uaktywniony* – otrzymywany był laboratoryjnie na drodze uaktywniania bentonitu naturalnego kwasem solnym, które polegało na wymianie międzypakietowych kationów wieloładunkowych na protony.
- *Hydrofilowy pylisty węgiel aktywny Norit CN 1* – produkowany metodą aktywacji kwasem fosforowym i stosowany do adsorpcji substancji organicznych o dużym ciężarze cząsteczkowym oraz dużych molekuł związków barwiących. Pojemność sorpcyjna węgla względem błękitu metylenowego, podana przez producenta, wynosi 28,7 g/100 g, natomiast jego powierzchnia właściwa 1400 m²/g.
- *Hydrofobowy pylisty węgiel aktywny Norit SA Super* – produkowany metodą aktywacji za pomocą pary wodnej i stosowany do usuwania rozpuszczonych substancji organicznych o małym i dużym ciężarze molekularnym w procesie uzdatniania wody pitnej lub ścieków. Pojemność sorpcyjna węgla względem błękitu metylenowego, zgodnie z danymi producenta, wynosi 21,0 g/100 g, a powierzchnia właściwa węgla 1050 m²/g.

Dla zastosowanych substancji wspomagających wyznaczono potencjał elektrokinetyczny a jego wartości przy dwóch pH 5,0 i 7,5 przedstawiono na rysunku 2.

Wszystkie badane substancje wspomagające wykazują tę samą zależność: im wyższe pH tym bardziej ujemny potencjał ζ . Jednak porównując oba rodzaje bentonitu, naturalny i uaktywniony, zauważamy, że potencjał elektrokinetyczny bentonitu uaktywnionego przyjmuje bardziej ujemne wartości.



Rys. 2. Potencjał elektrokinetyczny badanych substancji wspomagających wyznaczony przy różnym pH

Fig. 2. Electrokinetic potential of tested aiding substances determined at various pH

Analizując zależności uzyskane dla węgla aktywnych możemy stwierdzić, że węgiel aktywny hydrofilowy Norit CN 1 ze wszystkich przebadanych substancji wspomagających ma najniższy potencjał ζ . Jego wartość przy pH 5,0 wynosi aż $-49,6$ mV. Natomiast w przypadku aktywnego węgla hydrofobowego Norit SA Super obserwuje się większy wpływ pH na wartość potencjału ζ . Przy pH=5,2 potencjał elektrokinetyczny badanego węgla jest równy zero, natomiast przy pH > 5,2 potencjał ζ przyjmuje wartości ujemne. Tak więc przy pH wody < 5 możemy spodziewać się innego oddziaływania węgla Norit SA Super z krzemionką i SH niż pozostałych SW, co ma istotne znaczenie w przypadku przedostawania się do wód substancji pochodzenia przemysłowego.

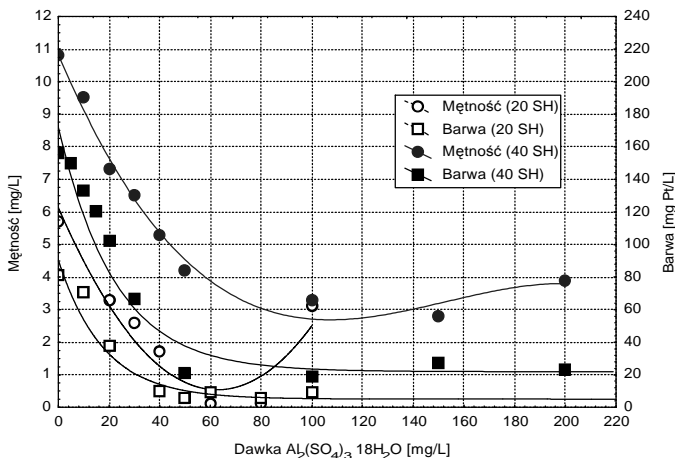
5. Wyznaczanie optymalnej dawki koagulantów i pH wody w procesie koagulacji

Dla badanej wody modelowej o stężeniu substancji humusowych 20 i 40 mg/L wyznaczono minimalne dawki koagulantów: siarczanu glinu i siarczanu żelaza (III), a otrzymane zależności dla siarczanu glinu przedstawiono na rysunku 3.

Na podstawie uzyskanych zależności wyznaczono minimalną dawkę koagulantu, która zapewnia zmniejszenie barwy i mętności wody do poziomu wyższego od 5 mg SiO₂/L i 20 mg Pt/L dla barwy. Pod uwagę brano wszystkie uzyskane zależności dla dwóch stężeń SH (20 i 40 mg/L), dwóch rodzajów koagulantów i dwóch wartości pH (5,0 i 7,5), przy których prowadzono proces

koagulacji. Wyznaczona dawka koagulantu w żadnym przypadku nie mogła doprowadzić do przekroczenia punktu izoelektrycznego.

Dla siarczanu glinu przyjęto dawkę 20 mg/L, a dla siarczanu żelaza (III) 12 mg/L.

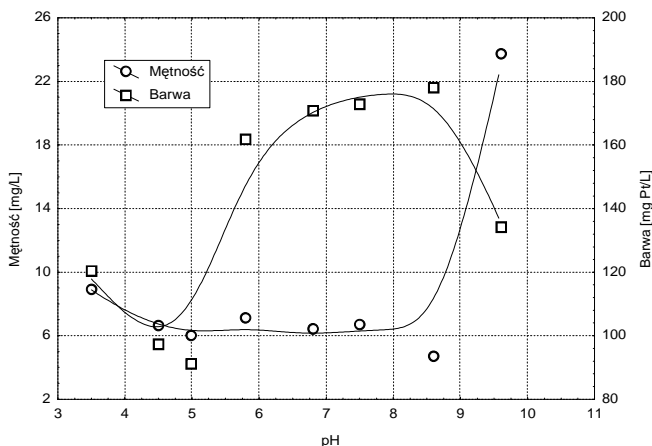


Rys. 3. Wpływ dawki siarczanu glinu na koagulację wody modelowej o stężeniu substancji humusowych 20 i 40 mg/L z dodatkiem krzemionki (10 mg/L) przy pH 5,0

Fig. 3. Influence of aluminium sulphate dose on coagulation of model water containing 20 and 40 mg/L of humic substances and silica (10 mg/L) at pH 5.0

W celu wyznaczenia optymalnego pH wykonano badania określające wpływ pH na efektywność usuwania barwy i mętności w procesie koagulacji siarczanem glinu dozowanym w ilości 20 mg/L. Wyniki przedstawia rysunek 4.

Stwierdzono, że największy stopień usuwania substancji humusowych uzyskuje się w przedziale pH 4÷6 i w środowisku silnie alkalicznym, w którym SH usuwane są z wody dzięki współstrącaniu z węglanem wapnia, wodorotlenkiem magnezu i innymi wodorotlenkami. Natomiast pH w zakresie 7÷8 jest niekorzystne dla procesu odbarwiania wody. Analizując krzywą dla mętności zauważyć można wzrost mętności przy pH <4 i pH >8, w pozostałym przedziale pH od 5 do 8 mętność jest na stałym poziomie. Otrzymany zakres pH, korzystny dla usuwania mętności, pokrywa się z podawanym w literaturze optymalnym zakresem pH dla koagulacji siarczanem glinu [15].



Rys. 4. Wpływ pH na mętność i barwę po koagulacji siarczanem glinu (20 mg/L) wody modelowej o stężeniu substancji humusowych 40 mg/L (60% kwasów fulwowych i 40% kwasów huminowych) z dodatkiem krzemionki (10 mg/L)

Fig. 4. Influence of pH on turbidity and colour of model water coagulated with aluminium sulphate, containing 40 mg/L of humic substances (60% of fulvic acids and 40% of humic acids) and silica (10 mg/L)

Należy jednak nadmienić, że otrzymane zależności są prawdziwe dla konkretnych, wyizolowanych z osadów dennych substancji humusowych o charakterystyce przedstawionej w punkcie 3. Można przypuszczać, że SH o innym składzie elementarnym lub o innym widmie absorpcyjnym będą strącane najlepiej w innych zakresach pH.

Do badań przyjęto stosować wodę modelową o pH 5,0 i 7,5, przy którym uzyskano różny stopień usunięcia barwy i najlepsze efekty dla mętności.

6. Opis i analiza badań procesowych

W celu porównania wpływu wybranych czynników (A – stężenie substancji wspomagającej, B – pH, C – stężenie substancji humusowych, D – czas dodawania substancji wspomagającej, E – twardość wody) na efektywność procesu koagulacji porównano istotne efekty główne i interakcje obliczone dla wszystkich badanych rodzajów koagulantów i substancji wspomagających. Wyniki zestawiono w tabelach 3 i 4.

Analiza wyników badań przedstawionych w tab. 3 wskazuje, że istotnymi czynnikami dla usunięcia mętności wody w procesie koagulacji (zarówno jonami Al^{3+} jak i Fe^{3+}) są: A – stężenie substancji wspomagającej, B – pH

roztworu, C – stężenie substancji humusowych i D – czas dodawania substancji wspomagającej. Trzy pierwsze wymienione czynniki ze wzrostem wartości wpływają negatywnie na proces koagulacji. Oznacza to, że im większe jest stężenie SW, wyższe pH roztworu i większe stężenie SH tym trudniej jest zmniejszyć mętność wody w badanym procesie. Ostatni istotny czynnik – czas dodawania SW daje ujemny efekt główny, co należy interpretować, że SW powinna być dodawana po koagulancie. Zależność ta jest ściśle związana z potencjałem powierzchniowym koagulowanych cząstek, a także potencjałem elektrokinetycznym.

Zarówno krzemionka koloidalna jak i kwasy huminowe mają nadmiar ujemnego ładunku powierzchniowego. Jonami ważnymi w procesie koagulacji są kationy (tutaj: Al^{3+} lub Fe^{3+}), które w wodzie hydroлизują tworząc w zależności od pH roztworu hydroksokompleksy elektrododatnie lub elektroujemne bezpośrednio uczestniczące w procesie. Im wyższe jest pH, tym mniej jest hydroksokompleksów dodatnich, a więc w obecności ujemnych cząstek koloidalnych trudniej zachodzi koagulacja, a efekt usunięcia cząstek powodujących mętność jest mniejszy. Przy odpowiedniej dawce koagulantu hydroksokompleksy glinu lub żelaza z koloidalnymi cząstkami krzemionki i SH mogą tworzyć aglomeraty o dodatnim ładunku powierzchniowym lub aglomeraty o ujemnym ładunku powierzchniowym, do których adsorbują się nie skoagulowane kationy koagulantu. Zjawisko to w konsekwencji przyczynia się do tego, że te cząstki (o powierzchni elektrododatniej) łatwo przyłączają się do powierzchni SW o ujemnym potencjale powierzchniowym. W tym przypadku korzystniej jest dodawać taką substancję wspomagającą po koagulancie.

Istotna jest również dawka koagulantu, ponieważ od niej zależy ładunek powierzchniowy uczestniczących w koagulacji cząstek. Przy bardzo małej dawce koagulantu będzie zachodzić zjawisko niekorzystne dla procesu – wzrost liczby cząstek koloidalnych i mętności.

Inne zależności uzyskano usuwając w procesie koagulacji barwę wody, a dokładnie substancje humusowe. W procesie tym istotnymi czynnikami są: B – pH, C – stężenie substancji humusowych i E – twardość wody. Ze wzrostem pH i stężenia SH, co jest oczywiste, wzrasta barwa, a więc i zmniejsza się efektywność jej usunięcia. Czynnikiem wspomagającym usunięcie barwy jest twardość wody. Jest ona wywołana nie tylko obecnością w wodzie jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} , ale również obecnością innych kationów metali. Wspomagają one działanie kationów koagulantu, dlatego w określonym przedziale dawek soli koagulującej twardość wody zwiększa usuwanie jej barwy.

Tabela 3. Ocena wpływu wybranych czynników na efektywność procesu koagulacji na podstawie porównania istotnych efektów głównych i interakcji. Parametr wynikowy: mętność [mg/L]

Table 3. Evaluation of selected factors influence on coagulation efficiency based on comparison of significant main effects and interactions. Determined parameter: turbidity [mg/L]

		Al-B	Al-Ba	Al-CN	Al-Sup	Fe-B	Fe-Ba	Fe-CN	Fe-Sup
Efekty główne	A	-	407,75	358,93	1774,89	702,70	370,75	415,99	1863,07
	B	437,44	-	-	439,20	972,35	675,96	522,27	711,24
	C	1052,56	1101,62	526,46	476,00	893,98	574,04	910,27	183,28
	D	371,27	270,29	79,45	13,90	-	5,53	144,98	-
Interakcje	CD	-	-	-	-	92,16	-	-	-
	AB	-	-	-	228,81				144,93
	BD	-	-	-	115,64	-	-	-	-

* szarym kolorem oznaczono korzystne dla procesu koagulacji efekty główne i interakcje

Tabela 4. Ocena wpływu wybranych czynników na efektywność procesu koagulacji na podstawie porównania istotnych efektów głównych i interakcji. Parametr wynikowy: barwa [mg Pt/L]

Table 4. Evaluation of selected factors influence on coagulation efficiency based on comparison of significant main effects and interactions. Determined parameter: colour [mg Pt/L]

		Al-B	Al-Ba	Al-CN	Al-Sup	Fe-B	Fe-Ba	Fe-CN	Fe-Sup
Efekty główne	B	5941,95	3136,84	1769,65	2634,26	5679,05	5046,84	2522,36	2807,23
	C	5783,24	12197,72	7477,49	11000,89	18935,62	12158,82	8634,42	6905,7
	E	68,75	101,64	-	80,78	202,67	128	-	56,04
Interakcje	BC	934,80	-	393,12	367,65	409,75	307,18	300,81	-

* szarym kolorem oznaczono korzystne dla procesu koagulacji efekty główne i interakcje

W badaniach usuwania mętności i barwy wykazano także kilka istotnych interakcji. W przypadku mętności jako parametru wynikowego, stwierdzono niekorzystny wpływ wyższego pH przy dawkowaniu węgla hydrofobowego Norit SA Super w ilości 10 mg/L, zarówno w koagulacji solami glinu jak i żelaza. Wynikać to może z faktu, że przy wyższym pH, równym 7,5 grupy karboksylowe SH są w pełni zdysocjowane, a więc powierzchnia SH jest silnie ujemna i przez to trudniejsze jest ich oddziaływanie z hydrofobowymi cząsteczkami węgla. Węgiel pozostaje mocno zdyspergowany w wodzie przyczyniając się do wzrostu jej mętności.

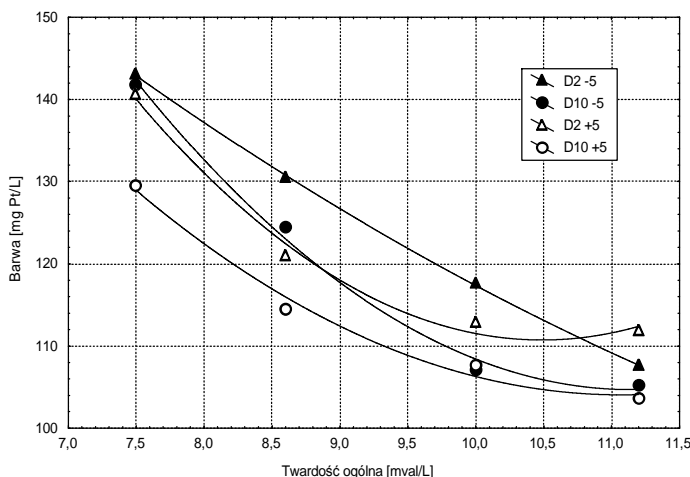
Istotna okazała się także dla węgla hydrofobowego Norit SA Super interakcja ujemna BD. Oznacza to, że w przypadku wyższego pH wody korzystniej jest dozować SW po koagulancie. Uzyskuje się mniejszą mętność wody pokoagulacyjnej. Związane jest to ściśle z zależnością wartości ładunku powierzchniowego węgla od pH. Przy niższym pH, równym 5,0 węgiel Norit SA Super posiada dodatni potencjał elektrokinetyczny, a więc dodatnie cząstki węgla mogą bezpośrednio oddziaływać z ujemnymi cząstkami koloidalnej krzemionki i SH. Natomiast dawkowanie koagulantu przed SW jest wskazane w przypadku wyższego pH, gdy cząstki węgla mają ujemny potencjał elektrokinetyczny i konieczna jest najpierw zmiana znaku ładunku powierzchniowego cząstek SH za pomocą Al^{3+} , aby cząstki mogły się połączyć ze sobą w wyniku oddziaływań elektrostatycznych.

Również istotna okazała się interakcja BC dla siarczanu glinu oceniana w jednostkach barwy. Można było przewidywać taką interakcję, ze względu na złożenie dwóch najbardziej istotnych czynników B i C, o takim samym kierunku oddziaływania, to znaczy w obu przypadkach wyższy poziom wpływa negatywnie na efekt koagulacji, otrzymuje się wyższą barwę wody pokoagulacyjnej.

W kolejnym etapie przeprowadzono badania koagulacji z udziałem substancji wspomagających w szerszym interwale zmian istotnych dla procesu czynników, to znaczy: czasu dozowania SW oraz twardości ogólnej wody. Jako koagulant użyto wyłącznie siarczanu glinu, ponieważ wyniki uzyskane w procesie koagulacji prowadzonej solą żelaza były niezadowolające (barwa wody pokoagulacyjnej była w wielu przypadkach większa niż jej barwa początkowa) i wykazywały duże wahania w seriach, co utrudniłoby w znacznym stopniu wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania SW na proces koagulacji.

W badaniach prowadzonych dla wody modelowej o stężeniu substancji humusowych 40 mg/L, pH 7,3 i o twardości ogólnej zmieniającej się w zakresie od 7,5 mval/L do 11,25 mval/L (rysunek 5) uzyskano obniżenie barwy wody pokoagulacyjnej wraz ze wzrostem twardości ogólnej wody modelowej, zarówno w przypadku, gdy bentonit naturalny był dawkomany 5 minut przed jak i 5 minut po koagulancie. Jednak dla drugiego przypadku uzyskano nieco lepsze

rezultaty, np. dla wody o $T_{og} = 8,6$ mval/L woda pokoagulacyjna miała barwę 130 mg Pt/L, gdy dawковано 2 mg/L bentonitu 5 minut przed koagulacją i 121 mg Pt/L, gdy 5 minut po koagulacji.



Rys. 5. Wpływ twardości wody modelowej na usuwanie barwy w procesie koagulacji siarczanem glinowym (20 mg/L). Dozowanie bentonitu naturalnego 5 minut przed koagulantem (-5) i 5 minut po koagulantem (+5). Stężenie bentonitu D = 2 i 10 mg/L, zawartość substancji humusowych SH = 40 mg/L, pH wody 7,3. Barwa wody modelowej B = 165 mg Pt/L

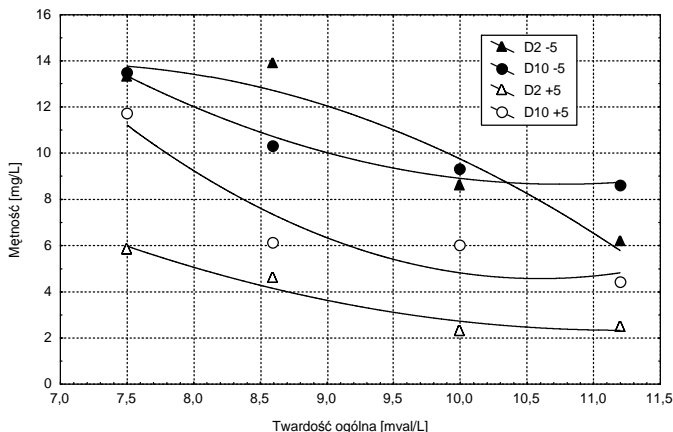
Fig. 5. Influence of model water hardness on colour removal during coagulation with aluminium sulphate (20 mg/L). Natural bentonite was added to water 5 minutes before coagulant (-5) or 5 minutes after coagulant (+5). Concentration of bentonite: D = 2 or 10 mg/L, concentration of humic substances SH = 40 mg/L, water reaction 7.3. Model water colour B = 165 mg Pt/L

Analizując mętność wody pokoagulacyjnej przy zmiennej twardości (rysunek 6) zaobserwowano gorsze wyniki dla przypadku, gdy bentonit był dozowany na 5 minut przed koagulantem, np. dla wody modelowej o $T_{og} = 8,6$ mval/L uzyskano różnicę mętności równą 10 mg/L (D2 -5 i D2 +5).

Badania przeprowadzone z udziałem pozostałych substancji wspomagających potwierdziły korzystny wpływ twardości ogólnej na barwę wody pokoagulacyjnej. Przy wzroście twardości ogólnej z 7,5 mval/L do 15 mval/L obniżka barwy wody o pH 7,6 sięgała w niektórych przypadkach 50 mg Pt/L, co stanowiło ok. 30% barwy początkowej wody. Obniżenie barwy wody pokoagulacyjnej wraz ze wzrostem twardości ogólnej spowodowane jest tworzeniem się

większych cząsteczek SH połączonych ze sobą za pomocą kationów, np. Ca^{2+} , a przez to łatwiej usuwanych w procesie koagulacji [16].

Natomiast analizując wyniki uzyskane dla mętności wody pokoagulatoryjnej można stwierdzić, że twardość w nieznacznym stopniu wpływa na zmiany mętności.



Rys. 6. Wpływ twardości wody modelowej na usuwanie mętności w procesie koagulacji siarczanem glinowym (20 mg/L). Dawkowanie bentonitu naturalnego 5 minut przed koagulantem (-5) i 5 minut po koagulancie (+5). Stężenie bentonitu D=2 i 10 mg/L, zawartość substancji humusowych SH = 40 mg/L, pH wody 7,3. Mętność wody modelowej M = 25 mg/L

Fig. 6. Influence of model water hardness on turbidity removal during coagulation with aluminium sulphate (20 mg/L). Natural bentonite was added to water 5 minutes before coagulant (-5) or 5 minutes after coagulant (+5). Concentration of bentonite: D = 2 or 10 mg/L, concentration of humic substances SH = 40 mg/L, water reaction 7.3. Model water turbidity M = 25 mg/L

7. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań procesu koagulacji z udziałem substancji wspomagających można sformułować następujące wnioski:

1. W procesie koagulacji w obecności substancji wspomagających istotne są wszystkie z badanych czynników, to jest: stężenie substancji humusowych, pH, stężenie substancji wspomagającej i czas jej dozowania oraz twardość wody.
2. Substancje humusowe są skuteczniej usuwane w odczynie kwaśnym, co jest uwarunkowane ich strukturą chemiczną i ładunkiem powierzchniowym.

3. Kolejność dozowania koagulantu i substancji wspomagającej wpływa na efektywność usuwania mętności – korzystniej jest dodawać substancję wspomagającą o ujemnym ładunku powierzchniowym po koagulancie.
4. Twardość uzdatnianej wody wpływa korzystnie na usuwanie barwy. Ze wzrostem ilości kationów wieloładunkowych, maleje barwa końcowa. Kationy te tworzą mostki łączące cząsteczki substancji humusowych w większe, łatwiej strącane aglomeraty.

Literatura

1. **Świderska R., Łapacz G.:** *Sorpcja jonów miedzi na węglu aktywnym*, Materiały I Ogólnopolskiego Kongresu Inżynierii Środowiska, Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN nr 12, Lublin 2002, 279÷292.
2. **Anielak A.M., Majewski A.:** *The Electrokinetic Potential of Humic Substances*. International Symposium on Electrokinetic Phenomena. Institut of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences. Cracow 2002.
3. **Anielak A.M.:** *Applicable significance of electrokinetic potential in environmental engineering*, Environmental Engineering Studies. Polish Research on the Way to EU” – Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2003.
4. **Anielak A.M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN, Warszawa 2000.
5. **Anielak A. M., Świderska R.:** *Oczyszczanie wód barwnych w procesie koagulacji z udziałem obciążnika*. Mat. Konf. Nauk.-Tech. nt.: Woda-ścieki-odpady w środowisku III, Zielona Góra 1999, 27÷37.
6. **Ohkubo N., Yagi O., Okada M.:** *Effects of Humic and Fulvic Acids on the Growth of Microcystis Aeruginosa*, Environ. Technol., 1998, 19, 611÷617.
7. **Pempkowiak J.:** *Porównanie właściwości kwasów humusowych z powierzchniowych i podpowierzchniowych osadów dennych Głębi Bornholmskiej Morza Bałtyckiego*, Humic Subst. Environ., 1997, 1, 119÷128.
8. **Anielak A.M.:** *Phenomena occurring on phase boundary in a process of coagulation and co-precipitation*. Environment Science Research, Plenum Press, New York 1996, 51, 179÷193.
9. **Oktaba W.:** *Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnictwa*. PWN, Warszawa 1980.
10. **Oktaba W., Niedokos E.:** *Matematyka i podstawy statystyki matematycznej*. PWN, Warszawa 1989.
11. **Pomes M.L. et al.:** *DBP Formation Potential of Aquatic Humic Substances*, Jour. AWWA 1999, 91, 3, 103÷115.
12. **Alberts J.J., Filip Z.:** *Metal Binding in Estuarine Humic and Fulvic Acids: FTIR Analysis of Humic Acid-Metal Complexes*, Environmental Technology 1998, 19, 923÷931.
13. **Mielnik L., Gołębiowska D.:** *Porównanie właściwości fizykochemicznych kwasów huminowych osadów dennych jezior dystroficznych i zrównoważonych*, Humic Subst. Environ. 1997, 1, 107÷114.

14. **Dojlido J.:** *Chemia wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
15. **Kowal A.L., Świdarska-Bróż M.:** *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa – Wrocław 1997.
16. **Anielak A.M., Świdarska R.:** *The influence of the adsorbent's electrokinetic potential on the adsorption process of humic substances*, Environment Protection Engineering 2001, 27, 1, 23÷34.

Surface Water Coagulation with Presence of Aiding Substances

Abstract

In general surface waters have high colour and turbidity. Colour is caused by humic substances (SH), macromolecular compounds formed as a result of humification of vegetal and animal remnants. SH due to their sorption ability of many harmful organic pollutants produced by human and their ability of forming complexes with heavy metals, are removed from water during its treatment. The coagulation process, which is most often used for this purpose, can be intensified by adding aiding substances to water, which make sedimentation of formed flocs easier and adsorb pollutants at the same time.

This paper presents results of research on the efficiency of SH removal during the coagulation with aluminium sulphate or iron sulphate in the presence of the aiding substances. The following aiding substances were applied: bentonite, activated bentonite and two kinds of powdered activated carbons, which have different surface charge.

Experiments were performed in matrixes 2^5 according to Yates' method and then the main effects and interactions were calculated. Factors like initial concentration of humic substances, pH, dosage time, dose of aiding substance, as well as hardness of water were variable.

Basis of colour and turbidity of the treated water the efficiency of coagulation was defined.

In this paper the influence of chosen factors and electrokinetic potential of particles, which took part in the process on the efficiency of water treatment was defined. The interactions between selected factors were revealed.

Results of the carried out research show that humic substances are removed more effectively in the acid environment. In this environment their carboxyl groups are less dissociated than in alkali or neutral environment and that's why SH have less electronegative surface charge.

The research also showed that due to effectiveness of turbidity removal it is better to dose the aiding substances after the coagulant. This dependence results from surface charge of coagulated particles. Electropositive hydroxy complexes with humic substances connect with electronegative aiding substances more willingly than with electronegative SH.

However water hardness helps to remove the colour (along with increase of amount of 2- and 3-valued cations, final colour decreases).