

## **WPŁYW RODZAJU KOAGULANTU GLINOWEGO ORAZ WARTOŚCI PH NA SKUTECZNOŚĆ DESTABILIZACJI KOLOIDÓW**

### **Wprowadzenie**

Miarą stabilności układu koloidalnego jest wartość potencjału elektrokinetycznego ( $\xi$ ), który określa spadek potencjału w warstwie podwójnej cząstek koloidalnych. Obecne w wodach naturalnych koloidy mają zwykle ujemny potencjał  $\xi$ . Do destabilizacji takich zanieczyszczeń koloidalnych stosuje się sole glinu lub żelaza (III), ponieważ kationy Al(III) i Fe(III) oraz produkty ich hydrolizy obdarzone dodatnim ładunkiem elektrycznym powodują neutralizację ujemnego ładunku cząstek koloidalnych [6]. Zgodnie z regułą Schulza-Hardy'ego skuteczność destabilizacji koloidów zwiększa się wraz z rosnącą wartościowością jonów zobojętniających ładunek koloidów.

Do głównych czynników współdecydujących o stopniu zagęszczenia warstwy dyfuzyjnej koloidów (zmniejszenia bezwzględnej wartości potencjału  $\xi$ ) należą rodzaj i dawka stosowanego koagulantu oraz pH oczyszczanej wody. Wartość pH, z jednej strony decyduje o formie występowania zanieczyszczeń koloidalnych w wodzie oraz o znaku i wartości ich ładunku elektrycznego, a z drugiej stanowi o tych właściwościach produktów hydrolizy kationów stosowanych koagulantów. Wraz ze zwiększającym się stężeniem jonów OH<sup>-</sup> w wodzie w wyniku adsorpcji tych anionów na powierzchni cząstek koloidalnych, a w przypadku koloidów organicznych - również wzrostu stopnia ich dysocjacji zwiększa się ujemny ładunek koloidów, natomiast zmniejsza się wartościowość jonowych form glinu decydujących o destabilizacji koloidów [2, 3, 9]. Konsekwencją powyższego, dawka koagulantów glinowych zapewniająca wymagane zmniejszenie ujemnego potencjału  $\xi$  zwiększa się wraz z rosnącą wartością pH. W przypadku stosowania niezhydrolizowanych wstępnie koagulantów glinowych, jakim jest siarczan glinu, do specjacji glinu neutralizujących ujemny ładunek jonów potencjałotwórczych koloidów należą monomery glinu (Al<sup>3+</sup>, Al(OH)<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>) oraz polimery o ogólnym wzorze Al<sub>n</sub>(OH)<sub>y</sub><sup>(3n-y)+</sup>, jeżeli y jest < 3n. Wartościowość tych form glinu zwiększa się wraz

ze stężeniem  $H^+$  w oczyszczanej wodzie [1]. Należy jednak zaznaczyć, że wśród produktów niekontrolowanej i szybkiej hydrolizy glinu zachodzącej w oczyszczanej wodzie ilościowo dominują monomery, które mogą ulegać polimeryzacji jedynie w warunkach wydłużonego czasu hydrolizy do 1-7 s [4].

W zakresie wartości pH wód naturalnych i przy wystarczającej ich zasadowości hydroliza kationów glinu do  $Al(OH)_3$  zachodzi praktycznie natychmiast po dodaniu siarczanu glinu do oczyszczanej wody. Wytrącający się zol  $Al(OH)_3$ , w zakresie pH = 5,5 – 7,6, ma wprawdzie dodatni ładunek powierzchniowy, lecz jego siła destabilizująca koloidy ujemne jest zdecydowanie mniejsza niż  $Al^{3+}$  i jego hydroksykompleksów o dodatnim ładunku. Wytrącający się  $Al(OH)_3$  spełnia przede wszystkim rolę adsorbenta i czynnika współtrącającego usuwane z wody zanieczyszczenia. W świetle powyższego, skuteczna destabilizacja ujemnych koloidów jest możliwa jedynie wówczas, gdy reakcja polikationowych form glinu z cząstkami koloidalnymi wyprzedza w czasie proces wytrącania  $Al(OH)_3$ . Warunki takie istnieją, gdy pH oczyszczanej wody jest  $< 6,0$ , co w praktyce uzyskuje się zakwaszając wodę przed koagulacją lub stosując zwiększone dawki koagulantów hydrolizujących. Skutkiem takiego rozwiązania technologicznego jest niestety intensyfikacja korozyjnego charakteru wody. Zmniejszenie tego problemu, powinno zapewnić stosowanie koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych (chlorków poliglinu). W roztworach tych koagulantów poza monomerami glinu obecne są spolimeryzowane jego hydroksykompleksy o dużym ładunku dodatnim zmieniającym się od 3 do 12 oraz  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$  nazywany polimerem „ $Al_{13}$ ” [9]. Zdaniem Edzwalda i in. [5, 13] polimer „ $Al_{13}$ ” jest najbardziej efektywny spośród polimerów glinu w destabilizowaniu koloidów ujemnych. Polikationowe produkty wstępnej hydrolizy glinu po dodaniu do oczyszczanej wody zdecydowanie wolniej ulegają hydrolizie do  $Al(OH)_3$  niż glin obecny w siarczeniu glinu, a ponadto pozostają one w „pierwotnej” formie w szerszym zakresie pH niż ma to miejsce w przypadku stosowania siarczanu glinu [11, 12].

Wymienione właściwości chlorków poliglinu, powinny warunkować ich większą przydatność w destabilizowaniu koloidów ujemnych niż uzyskuje się stosując niezhydrolizowane wstępnie koagulanty glinowe. Ponadto skuteczność koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w zobojętnianiu koloidów ujemnych powinna zwiększać się wraz z rosnącą zasadowością i stopniem polimeryzacji ( $r = [OH^-/Al^{3+}]$ ) tych koagulantów, decydującymi odpowiednio o ilości niezhydrolizowanego wstępnie glinu w koagulancie i efektywności adsorpcji polikationowych form glinu na powierzchni destabilizowanych cząstek koloidalnych o ujemnym potencjale  $\xi$ , jak również o dawce koagulantu zapewniającej wymagane zmniejszenie tego potencjału.

Sprawdzenie tych hipotez było celem badań, których wyniki przedstawiono w artykule.

## Metodyka i zakres badań

W badaniach określono wpływ rodzaju i dawki koagulantu glinowego oraz wartości pH na efekty destabilizacji koloidów obecnych w wodzie z rz. Odry. Testowano siarczan glinu (ALS) oraz wstępnie zhydrolizowane chlorki poliglinu o nazwach handlowych PAC, PAX-18, PAX-XL3 i PAX-XL61 o zasadowości podanej w tabeli 1.

Tabela 1. Zasadowość badanych chlorków poliglinu [7]

Koagulant	PAC	PAX-18	PAX-XL3	PAX-XL61
Zasadowość %	35	41 ± 3	70 ± 5	70 ± 10

W celu określenia wpływu pH na zmianę wartości potencjału  $\xi$ , badania prowadzono przy naturalnym i korygowanym odczynie wody. Badane próbki wody alkalizowano wodnym roztworem NaOH, a zakwaszono je wodnymi roztworami kwasu solnego (testy z chlorkami poliglinu) lub siarkowego (testy z siarczanem glinu). Mierzono wartość potencjału  $\xi$  cząstek koloidalnych obecnych w próbkach wody surowej ( $\xi_0$ ) oraz po 3 min. ich szybkiego mieszania z intensywnością 200 obr./min z określoną dawką koagulantu ( $D_k$ , gAl/m<sup>3</sup>). Potencjał elektrokinetyczny mierzono za pomocą Zetametru 2000 firmy Malvern, metodą elektroforetycznego rozpraszania światła – ELS, powtarzając 12-krotnie pomiar dla każdej próbki.

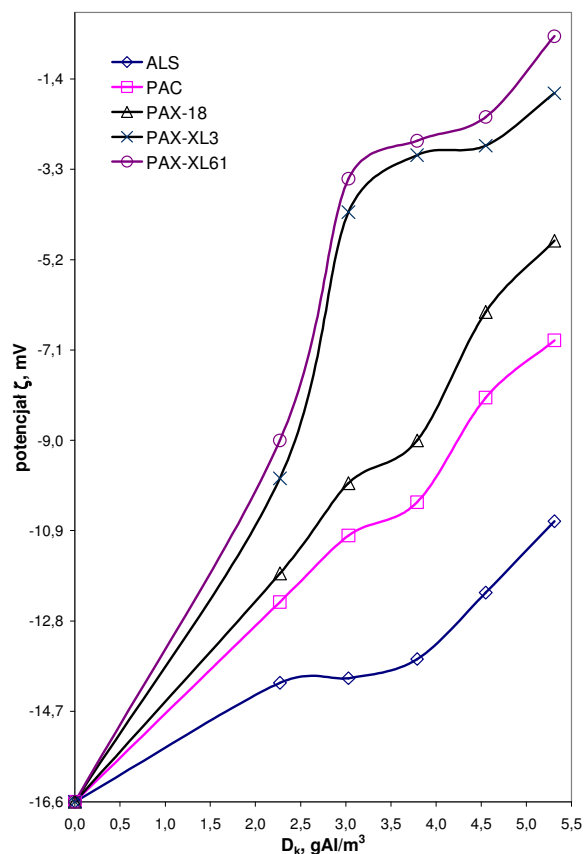
W interpretacji wyników badań, różnicę między wartościami ujemnych potencjałów elektrokinetycznych cząstek koloidalnych obecnych w wodzie surowej oraz po interakcji z monomerami i polimerami glinu ( $\xi_0 - \xi$ ) oznaczono jako  $|\Delta \xi|$ .

## Omówienie wyników badań

W badanych próbkach wody obecne były koloidy o ujemnym potencjale elektrokinetycznym ( $\xi_0$ ), którego wartość zmieniała się od -15,3 mV do -19,1 mV. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 2 i 3 oraz na rysunkach 1 - 5.

## Wpływ rodzaju i dawki koagulantu

Badane koagulanty dawkowane do wody o naturalnym odczynie (pH = 8,02) powodowały różny stopień destabilizacji cząstek koloidalnych. Skuteczność ta zwiększała się wraz ze wzrostem dawki koagulantów, zmienianej w zakresie od 2,27 do 5,31 gAl/m<sup>3</sup> oraz z ich zasadowością (rys. 1).



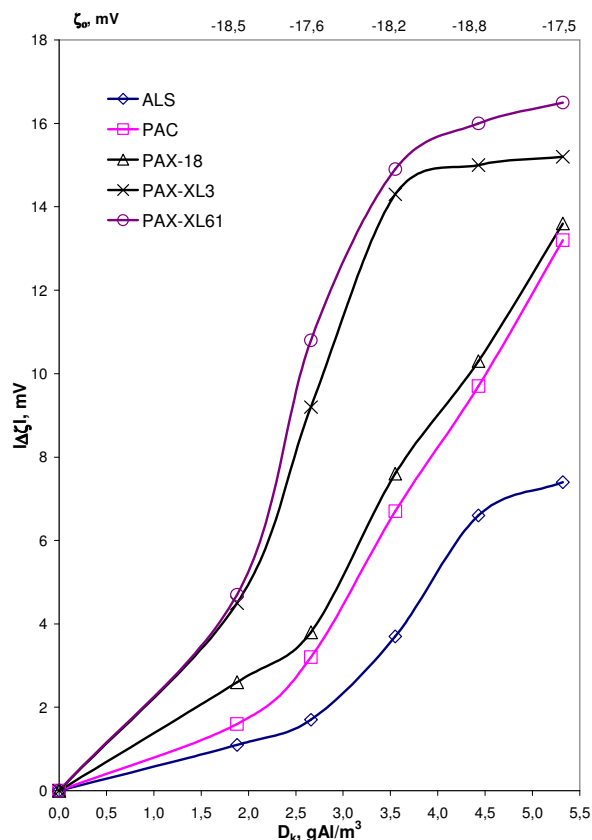
Rys.1. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na wartość potencjału elektrokinetycznego

Największe zmniejszenie ujemnego potencjału  $\xi_0$  zapewniły koagulanty PAX-XL61 oraz PAX-XL3, natomiast najmniej skuteczny był siarczan glinu. W efekcie, dawki koagulantów zapewniające porównywalną efektywność destabilizacji koloidów zmniejszały się wraz ze zwiększającą się zasadowością stosowanych reagentów. Najmniejsza dawka ( $2,27 \text{ gAl/m}^3$ ) koagulantów o maksymalnej zasadowości (PAX-XL61 i PAX-XL3) zapewniła większy stopień destabilizacji cząstek koloidalnych niż ok. 1,5-krotnie większa dawka koagulantów PAC i PAX-18 o średniej zasadowości i ponad dwukrotnie większa dawka koagulantu ALS. O większej „sile” koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w destabilizowaniu koloidów ujemnych i znaczeniu ich zasadowości świadczą także średnie wartości zmniejszenia potencjału  $\xi$  przez  $1 \text{ gAl/m}^3$  przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2. Średnie wartości  $|\Delta\xi|/D_k$ ,  $\text{mV/gAl}\cdot\text{m}^{-3}$

Koagulant	ALS	PAC	PAX-18	PAX-XL3	PAX-XL61
$ \Delta\xi /D_k$	0,966	1,802	2,198	3,287	3,507

Takie same prawidłowości stwierdzono również dla innych próbek wody charakteryzujących się zbliżoną wartością pH (7,82 – 7,98), różnym poziomem zanieczyszczenia, a potencjał elektrokinetyczny cząstek koloidalnych obecnych w tych wodach zmieniał się w zakresie od -17,5 do -18,8 mV (rys. 2).



Rys.2. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na zmniejszenie ujemnego potencjału elektrokinetycznego koloidów

W tej serii badań, koagulanty PAX-XL61 i PAX-XL3 były również najskuteczniejsze w destabilizacji koloidów ujemnych.

Większa efektywność chlorków poliglinu niż siarczanu glinu spowodowana jest tym, że w roztworach tych pierwszych reagentów poza monomerami glinu obecne są większe ilości polikationowych produktów wstępnej hydrolizy glinu skutecznie neutralizujących ujemny ładunek cząstek koloidalnych. Ponadto ze wzrostem zasadowości chlorków poliglinu, zmniejsza się zawartość glinu hydrolizującego w oczyszczanej wodzie i jednocześnie zwiększa się stopień polimeryzacji specjacji glinu o ładunku dodatnim, co ułatwia ich adsorpcję na powierzchni destabilizowanych koloidów.

## Wpływ wartości pH

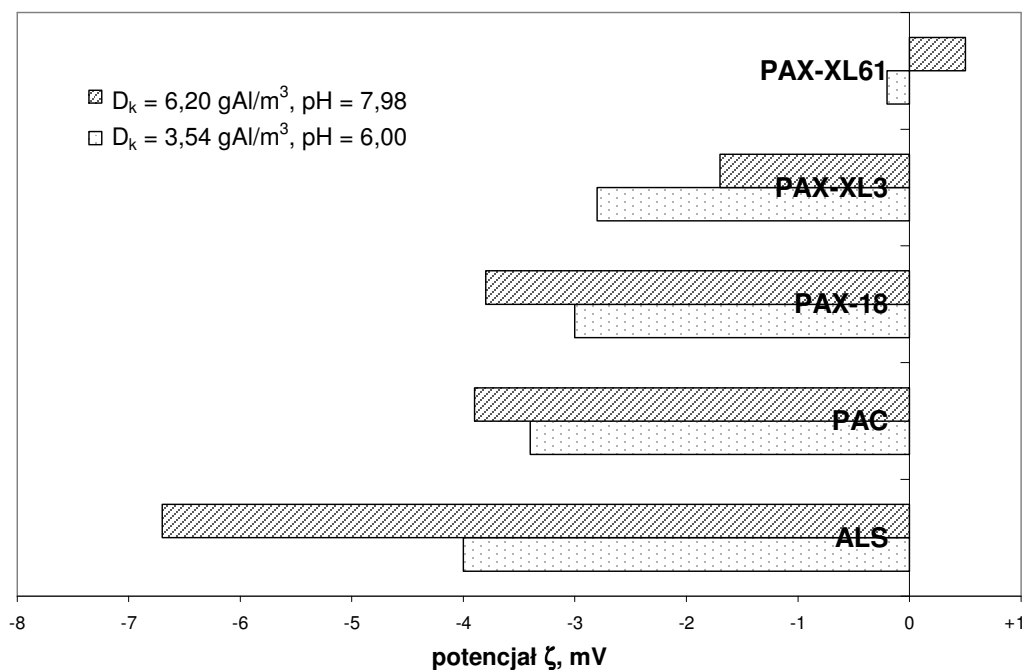
O wartości potencjału elektrokinetycznego cząstek koloidalnych oraz o stopniu ich destabilizacji przez badane koagulanty, poza rodzajem i dawką koagulantów decydowała wartość pH wody. Wraz ze wzrostem stężenia jonów  $H^+$  zmniejszała się bezwzględna wartość potencjału elektrokinetycznego, a wpływ alkalizacji wody był odwrotny, co obrazują dane przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Wpływ pH wody na zmianę wartości potencjału elektrokinetycznego obecnych w niej cząstek koloidalnych.

pH	6,0	7,0	8,0*	9,0
Potencjał $\xi$ mV	-10,3	-13,6	-15,3	-15,9

\* niekorygowana wartość pH

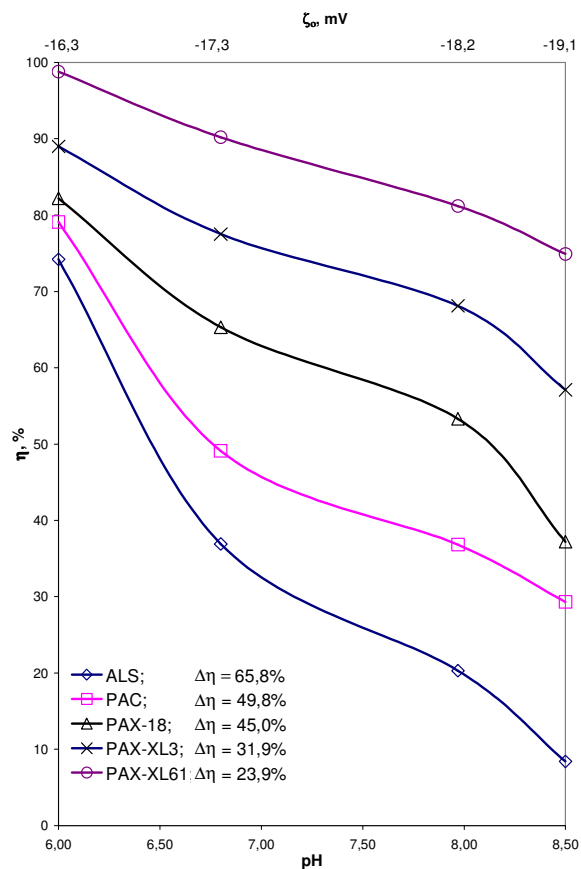
Stwierdzone zmniejszenie ujemnego potencjału elektrokinetycznego spowodowane było najprawdopodobniej adsorpcją kationów  $H^+$  na powierzchni cząstek koloidalnych. Powyższe wskazuje, że zmniejszenie stabilności układu koloidalnego, w wyniku zakwaszenia wody przed procesem koagulacji, w określonym stopniu zmniejszy zapotrzebowanie na koagulant. Potwierdziły to wyniki przedstawione na rysunku 3.



Rys.3. Porównanie wartości potencjału elektrokinetycznego po destabilizacji koagulantami glinowymi ( $\xi_0 = -16,1 \text{ mV}$ )

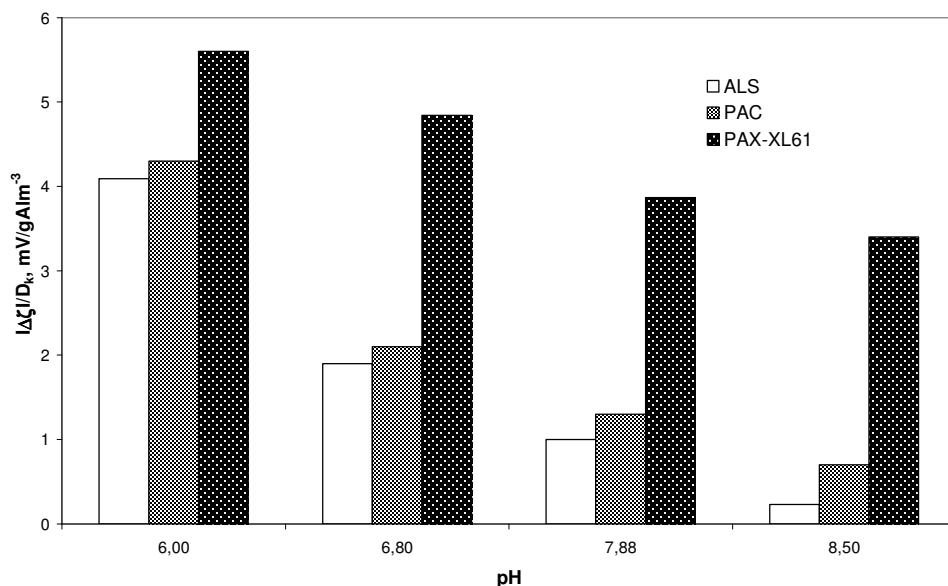
Zmniejszenie wartości pH z 7,98 do 6,0 pozwoliło na prawie dwukrotne zmniejszenie dawki koagulantów (z 6,2 do 3,54 gAl/m<sup>3</sup>) zapewniającej porównywalny stopień destabilizacji koloidów. Koagulant PAX-XL61 dodawany w ilości 6,2 gAl/m<sup>3</sup> do wody o niekorygowanej wartości pH = 7,98 spowodował zmianę znaku potencjału elektrokinetycznego z ujemnego ( $\xi_0 = -16,1$  mV) na dodatni ( $\xi = +0,5$  mV).

Zwiększenie stężenia jonów H<sup>+</sup> poza obniżeniem potencjału  $\xi_0$  w oczyszczanej wodzie, wydłużyło czas hydrolizy jonów Al<sup>3+</sup> do Al(OH)<sub>3</sub>, a tym samym stworzyło warunki destabilizacji ujemnych cząstek koloidalnych przez polikationowe formy glinu. Korzystny wpływ zakwaszenia był największy dla siarczanu glinu zawierającego kationy glinu, których hydroliza przebiegała dopiero w oczyszczanej wodzie. W przypadku chlorków poliglinu stężenie niehydrolizowanego glinu jest mniejsze niż w ALS, co wyjaśnia mniejsze znaczenie zakwaszenia na ich skuteczność w neutralizowaniu ładunku powierzchniowego koloidów. Odwrotny skutek powodowała alkalizacja, której wpływ na przydatność koagulantów w obniżaniu ujemnego potencjału elektrokinetycznego obrazują zależności przedstawione na rysunkach 4 i 5.



Rys.4. Wpływ pH na stopień destabilizacji koloidów ( $\eta$ ) koagulantami glinowymi ( $D_k = 3,54$  gAl/m<sup>3</sup>,  $\xi_0 = -16,3$  do  $-19,1$  mV)

Wyniki badań wykazały, że bez względu na rodzaj koagulantu, w badanym zakresie pH, stopień destabilizacji koloidów zmniejszał się wraz z rosnącym stężeniem jonów  $\text{OH}^-$  zwiększającym wartość  $\xi_0$ , stopień hydrolizy jonów  $\text{Al}^{3+}$  do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a ponadto stwarzającym warunki do powstawania określonych (w zależności od pH) ilości  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .



Rys.5. Wpływ pH na skuteczność koagulantów w destabilizacji koloidów ( $\xi_0 = -16,9$  mV,  $D_k = 3,1$  gAl/m<sup>3</sup>)

Negatywny wpływ zwiększenia wartości pH z 7,88 do 8,5 był jednak mniejszy w przypadku chlorków poliglinu niż siarczanu glinu. Zwiększenie stężenia jonów  $\text{H}^+$  również w największym stopniu poprawiło efektywność siarczanu glinu, a w najmniejszym chlorku poliglinu PAX-XL61. Powyższe wskazuje, że produkty wstępnej hydrolizy glinu (obecne w roztworach chlorków poliglinu) w szerszym zakresie wartości pH są bardziej trwałe i skuteczniej neutralizują ładunek powierzchniowy koloidów ujemnych niż produkty hydrolizy glinu powstające w oczyszczanej wodzie.

## Wnioski

Analiza wyników badań wykazała, że Chlorki poliglinu skuteczniej destabilizowały ujemne cząstki koloidalne niż siarczan glinu, a efektywność wszystkich badanych koagulantów zwiększała się wraz z ich dawką. O wartości ujemnego potencjału elektrokinetycznego koloidów oraz stopniu ich destabilizacji decydowało stężenie jonów  $\text{H}^+$ . Zakwaszenie wody przed jej oczyszczaniem w procesie koagulacji, bez względu na rodzaj stosowanego koagulantu, intensyfikowało neutralizację ujemnego ładunku powierzchniowego koloidów, a tym samym zmniejszało wymaganą dawkę badanych koagulantów. Odwrotny skutek powodował wzrost stężenia jonów  $\text{OH}^-$ .

Efektywność chlorków poliglinu w zmniejszaniu bezwzględnej wartości potencjału elektrokinetycznego zwiększała się wraz z rosnącą zasadowością tych reagentów.

## Literatura

- [1] Bustamante H.A. i in., Interaction between *Cryptosporidium oocysts* and water treatment coagulants, *Wat. Res.*, 2001/13, vol. 35, s. 3179.
- [2] Cheng W.P., Chi F.H., A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method, *Wat. Res.*, 2002/11, vol. 36, s. 4583.
- [3] Choi K.V., Dempsey B.A., In-line coagulation with low-pressure membrane filtration, *Wat. Res.*, 2004, vol. 38, s. 4271.
- [4] Dennet K.E. i in., Coagulation: its effect on organic matter, *JAWWA*, 1996/4, s. 136.
- [5] Edzwald J.K. i in., Polyaluminium coagulants for drinking water, *Chemical Water and Wastewater Treatment*, Springer-Verlag, 2000, s. 3.
- [6] Eikebrokk B. i in., NOM characteristics and treatability by coagulation: Comparison of Norwegian and Australian waters, *Chemical Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2007, s. 207.
- [7] Informacje katalogowe o koagulantach, Kemipol sp. z o.o., Police.
- [8] Jiang J.Q., Graham N.J.D., Evaluation of poly-alumino-iron sulphate (PAFS) as a coagulant for water treatment, *Chemical Water and Wastewater Treatment*, Springer-Verlag, 1998, s. 15.
- [9] Sjøgaard E.G., Production of the coagulation agent PAX-14. Contents of polyaluminium chloride compounds, *Chemical Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2002, s. 3.
- [10] Tang H.X., Luan Z.K., The differences of behaviour and coagulating mechanism between inorganic polymer flocculants and traditional coagulants, *Chemical Water and Wastewater Treatment*, Springer-Verlag, 1996, s. 83.
- [11] Tang H.X., Luan Z.K., Differences in coagulation efficiencies between PACl and PAlCl, *JAWWA*, 2003/1, s. 79-85.
- [12] Tang H.X. i in., Optimization of the concepts for poly-aluminium species, *Chemical Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2004, s. 139.
- [13] Van Benschoten J.E., Edzwald J.K., Chemical aspects of coagulation using aluminum salts – I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 1990/12, s. 1519.