

## KOAGULANTY GLINOWE W ASPEKCIE UZDATNIANIA WODY Z JEZIORA MIEDWIE

Od 1976 roku jezioro Miedwie jest podstawowym źródłem wody do picia dla miasta Szczecina. Ujmowana woda z jeziora charakteryzuje się stosunkowo niską temperaturą o małym zakresie wahań w ciągu roku (2-11°C), niewielką mętnością (0,5-3,5 NTU), średnią barwą (10-14 mg Pt/dm<sup>3</sup>), podwyższoną utlenialnością (5,6-7,2 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) i okresowo zwiększoną zawartością sinic i okrzemek. Odczyn pH wody kształtuje się na ogół w zakresie 7,5-8,4 – najwyższe wartości występują późną jesienią, osiągając maksimum w czasie bujnego rozwoju fitoplanktonu w epilimnionie jeziora.

Przedstawione powyżej właściwości fizykochemiczne wody z jez. Miedwie oraz ich duża zmienność w ciągu doby wpływają niekorzystnie na przebieg procesu koagulacji i sedymentacji ograniczając w ten sposób skuteczność tego etapu uzdatniania. Ponadto, przy stosowaniu wysokich dawek koagulantów niska zasadowość wody surowej powoduje zwiększenie agresywności kwasowęglowej wody uzdatnionej.

Pierwszym stosowanym koagulantem w technologii uzdatniania miedwiańskiej wody był siarczan glinu, który powodował wysoką korozyjność oczyszczonej wody. Rezultatem używania tego koagulantu było wtórne zanieczyszczenie wody, pochodzące z sieci rurociągów (istniejąca technologia SUW Miedwie nie posiada układu stabilizacji), które zmusiło ZWiK do zaprzestania stosowania siarczanu glinu i poszukania innych rozwiązań [1]. W 1999 roku rozpoczęto współpracę z firmą KEMIPOL z Polic posiadającą w swojej ofercie szeroką gamę koagulantów glinowych i żelazowych, w tym chlorki poliglinu (PAX). Chlorki poliglinu w wyniku wstępnej hydrolizy, powodują mniejsze – niż siarczan glinu – zużycie naturalnej zasadowości wody i jej zakwaszenie w procesie koagulacji, a tym samym w mniejszym stopniu intensyfikują jej agresywność kwasowęglową [2]. W poszukiwaniu odpowiedniego koagulantu przebadano wszystkie PAX-y znajdujące się wtedy w ofercie KEMIPOL-u. Były to koagulanty o symbolach: PAX-XL1, PAX-XL3, PAX-XL9, PAX-10, PAX-XL10, PAX-18, PAX-XL60, PAX-XL61, PAX-XL69 oraz kilka produktów zmodyfikowanych: PAX-XL61+Al<sup>+3</sup>, PAX-XL9+Al<sup>+3</sup>, PAX-XL69+Si.

Dane katalogowe dotyczące właściwości fizykochemicznych podstawowych koagulantów (nie modyfikowanych) umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka podstawowych koagulantów testowanych w latach 1999-2000

Parametr	Jedn.	PAX XL-1	PAX XL-9	PAX 10	PAX XL-18	PAX XL-60	PAX XL-61	PAX XL-69
Glin	%	5,3	5,6	5,0	9,0	7,5	5,4	6,0
Zasadowość	%	70	70	40	41	37	85	65
Chlorki	%	13	8,5	11	21	17	11	13
pH	-	2,7	2,7	2,5	1,0	1,5	3,0	2,5
Gęstość	g/dm <sup>3</sup>	1240	1240	1200	1360	1310	1250	1270
Substancje dodatkowe	-	Ca	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Si	Si	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Po przeprowadzeniu licznych testów z tymi PAX-ami do stosowania w produkcji wody wybrano koagulanty oznaczone symbolami XL-61 i XL-9, które charakteryzowały się najwyższą alkalicznością i dawały najkorzystniejsze efekty uzdatniania. Postawiono tezę, że w poszukiwaniach optymalnego koagulantu do uzdatniania wody z jez. Miedwie należy zwrócić uwagę również na jego alkaliczność – im wyższa wartość tym lepiej. Słuszność tego przypuszczenia potwierdzały także wyniki z pracy [2], w której badano m. in. wpływ rodzaju koagulantu glinowego na stężenie glinu pozostałego oraz na intensyfikację agresywności kwasowęglowej wody. Najlepiej, aby zarówno zawartość glinu jak i alkaliczność koagulantu były możliwie najwyższe. Najbardziej optymalnym koagulantem wydawał się być, niedostępny wówczas w Polsce, PAX XL-19 o 12% zawartości glinu i zasadowości 85%. Wskutek tego zaczęto poszukiwanie koagulantu o wysokiej zasadowości oraz dużej zawartości glinu.

W odpowiedzi na takie zapotrzebowanie w 2004 roku KEMIPOL rozpoczął produkcję koagulantu PAX-XL1905 o zawartości glinu 6% i zasadowości 85%. Przeprowadzone testy słoikowe i rozpoczęte badania w skali technicznej pokazały, że prawdopodobnie jest to najbardziej odpowiedni produkt tej firmy, który może z powodzeniem sprawdzić się na miedwianskiej wodzie. Od 2005 r. aż do dziś tylko ten koagulant (jako najlepiej dopasowany) jest stosowany w technologii uzdatniania wody z jez. Miedwie. W dniu 29 marca 2007 r. ukazało się rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, nakazujące utrzymywanie OWO poniżej 5 g C/m<sup>3</sup>, które wymusiło dwukrotne zwiększenie dawki tego koagulantu. Mimo tak dużego podniesienia dawki, zastosowanie PAX XL-1905 w procesie koagulacji pozwoliło na utrzymanie niskiego stężenia glinu pozostałego i spowodowało tylko nieznaczny wzrost stężenia agresywnego dwutlenku węgla.

Szukając alternatywy dla XL-1905 firma KEMIPOL w swoim laboratorium rozpoczęła prace nad udoskonaleniem swoich dotychczasowych produktów poprzez ich modyfikację (wprowadzenie nowych domieszek poprawiających właściwości koagulacyjne i flokulacyjne), nowe metody otrzymywania lub zastosowanie nowych surowców. Produkty te przebadano w latach 2006-2007. Ich właściwości zamieszczono w tabeli 2. Przeprowadzone testy potwierdziły tezę o tym, iż do uzdatniania miedwiańskiej wody powinno się stosować koagulanty o wysokiej zasadowości – bezkonkurencyjne okazały się XL-1905 i XL-19F. Choć osiągały tylko nieznacznie wyższą redukcję związków organicznych to zapewniały niskie stężenie glinu pozostałego i mniejszą agresywność korozyjną wody po koagulacji

Tabela 2. Charakterystyka koagulantów badanych w latach 2006-2007

Parametr	Jednostka	PAX XL-1905	PAX XL-19F	PAX XL-10*	PAX XL-1*	PAX XL-13	PAX XL-61*	PAX XL-69*	PAX XL-60*
Glin	%	6,02	8,36	5,16	5,20	5,39	5,63	5,84	7,75
Zasadowość	%	82,47	91,5	70,98	70,39	66,7	64,35	55,52	44,36
Chlorki	%	5,45	5,78	10,71	12,06	12,47	12,42	12,30	15,30
pH	-	3,60	4,12	2,80	2,65	2,61	2,53	2,50	1,89
Gęstość	g/dm <sup>3</sup>	1170	1202	1222	1216	1224	1225	1241	1312
Inne substancje	-	-	b.d.	Na <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	b.d.	b.d.	b.d.

\*<sup>1</sup>) niestandardowe -> nowy surowiec/sposób produkcji

Na podstawie zebranych w ciągu 8 lat wyników z przeprowadzonych testów z różnymi PAX-ami stwierdzono, że pod kątem przydatności koagulantów do uzdatniania wody z jez. Miedwie koagulanty glinowe można podzielić na dwie grupy, które nazwano: „niżezasadowe” i „wysokozasadowe”. Parametry charakterystyczne dla każdej grupy przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka koagulantów niżezasadowych i wysokozasadowych

Parametr	Jednostka	niżezasadowe	wysokozasadowe
Glin	%	5-8	6-12

Zasadowość	%	< 75	> 75
Chlorki	%	10-20	4-10
pH	-	1,0-3,0	3,5-4,5
Gęstość	g/dm <sup>3</sup>	1210-1315	1150-1320

Zatem, najbardziej odpowiednie do uzdatniania miedwiańskiej wody będą koagulanty zaliczane do grupy „wysokozasadowe”, czyli o zasadowości większej niż 75%, pH > 3 i zawartości chlorków poniżej 10%. Wyższa zawartość chlorków (podobnie jak niskie pH) najprawdopodobniej będzie zwiększała agresywność kwasowęglową wody po koagulacji.

Główne różnice w jakości uzdatnionej wody z jez. Miedwie po zastosowaniu koagulantów „niżejzasadowych” i „wysokozasadowych” ujęto w tabeli 4.

Tabela 4. Porównanie efektów działania koagulantów niżejzasadowych i wysokozasadowych

Parametr	Jednostka	Koagulanty	
		<i>niżejzasadowe</i>	<i>wysokozasadowe</i>
Glin pozostały	g Al/m <sup>3</sup>	> 0,20	< 0,06
Obniżenie zasadowości	val/m <sup>3</sup>	0,2-0,3	0,1-0,2
Obniżenie pH	-	0,5-0,6	0,2
Agresywny CO <sub>2</sub>	g CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	> 2	< 2

Jak można zauważyć, zastosowanie koagulantów o zasadowości < 75% w uzdatnianiu miedwiańskiej wody zawsze będzie skutkowało większym wzrostem agresywności kwasowęglowej jak i wyższym stężeniem glinu pozostałego w wodzie uzdatnionej.

Koagulanty „niżejzasadowe” cechują się zbliżoną, a nawet nieco niższą redukcją związków organicznych w porównaniu z koagulantami „wysokozasadowymi”.

Rozwijająca się cały czas współpraca z firmą KEMIPOL zaowocowała poszukiwaniem nowych rozwiązań już tylko w obszarze koagulantów „wysokozasadowych”. Na początku 2008 roku przeprowadzono kolejne testy słoikowe z nowymi produktami będącymi w fazie badań. Nowe PAX-y porównano z aktualnie pracującym XL-1905 oraz trzema koagulantami innej firmy. Właściwości tych koagulantów zamieszczono w tabeli 5.

Tabela 5. Charakterystyka koagulantów wysokozasadowych testowanych w styczniu 2008 r.

Para- metr	Jed- nost- ka	PAX XL- 1905	PAX XL-19B	PAX XL-19	PAX XL-1908	PAX XL- 19F	PAX XL-1905z	Flokor 1 ASW	Flokor 1,2 A	Flokor 1,3 A
Glin	%	6,50	8,58	11,59	8,28	8,36	6,39	9,57	11,53	12,60
Zasa- do- wość	%	80,28	84,24	86,02	90,88	91,5	95,65	76,22	80,12	85,0
Chlor- ki	%	6,00	6,61	8,24	4,65	5,78	4,70	5,55	6,48	9,66
pH	-	4,0	4,24	3,53	4,35	4,12	4,29	3,94	4,35	3,49
Gę- stość	g/dm <sup>3</sup>	1156	1280	1319	1212	1202	1171	1212	1295	1360

Analizowane koagulanty wskutek innego sposobu produkcji, zastosowania różnych surowców i substancji dodatkowych mają odmienną charakterystykę jakościową, która determinuje ich właściwości fizyczno-chemiczne i wpływa na skuteczność koagulacji miedwiańskiej wody. Tym samym pozwoli to na określenie w przyszłości dalszych kierunków rozwoju produktów w aspekcie zwiększenia efektywności koagulacji wody z jeziora Miedwie.

Wyniki analiz testów zlewkowych i zarazem ilustracja przydatności tych koagulantów do uzdatniania miedwiańskiej wody zamieszczono na rysunkach 1-4. Pierwszy rysunek przedstawia wpływ dawek i rodzaju koagulantu na mętność wody pozostałą po procesie koagulacji, czyli zdolność do klarowania wody poprzez usunięcie zawieszonych cząstek mineralnych. Mętność była najlepiej usuwana przez koagulanty o symbolach 1908 i 1905z, a najgorzej – przez koagulant 19B i aktualnie uzdatniający wodę 1905.

Stężenie glinu pozostałego w zależności zastosowanej dawki i rodzaju koagulantu zamieszczono na rysunku 2. Jeśli chodzi o koagulanty typu PAX, to można zauważyć następującą zależność: stężenie glinu jest odwrotnie proporcjonalne do alkaliczności użytego koagulantu. Najniższe stężenie glinu pozostałego osiągnięto po zastosowaniu 19F i 1905z, tj. PAX-ów o zasadowości ok. 91%. Natomiast w przypadku koagulantów typu Flokor nie ma już takiej zależności, a nawet wprost przeciwnie – koagulant o najwyższej zasadowości (1,3A) okazał się najgorszy nie tylko wśród Flokorów, ale i ze wszystkich badanych w tych testach koagulantów. Pozostałe Flokory pomimo alkaliczności zbliżonej do najslabiej spisującego się w tym aspekcie PAX-u XL-1905 zapewniają dużo mniejsze stężenie glinu pozostałego w wodzie,

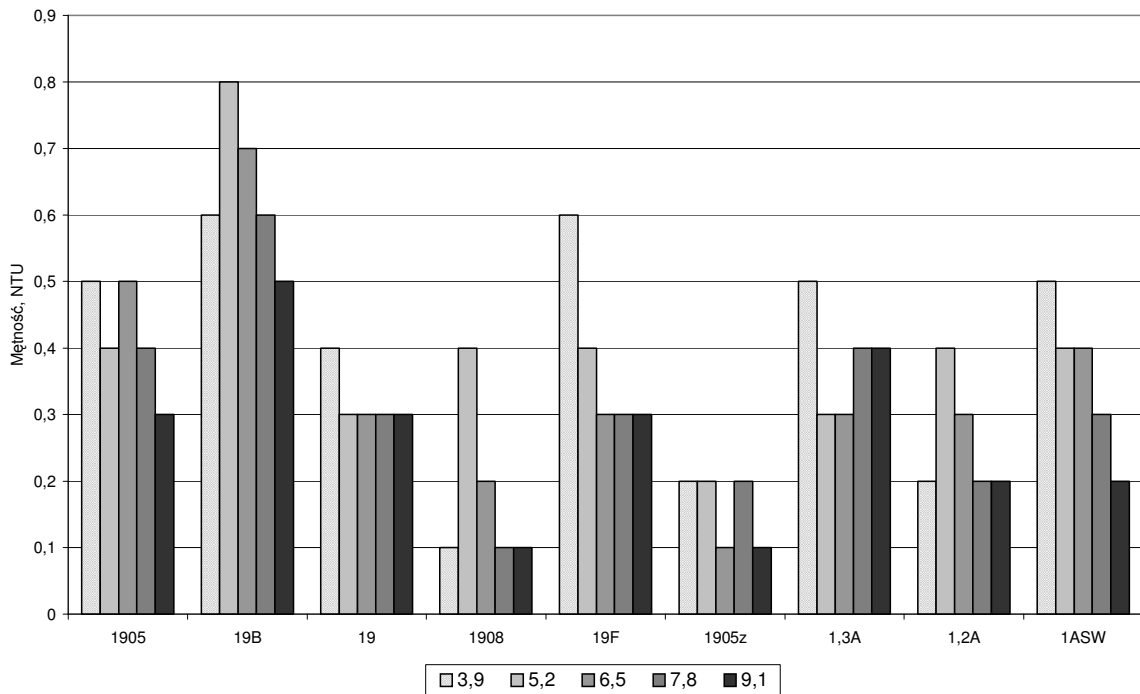
bez względu na zastosowaną dawkę koagulantu. Być może wynika to z ich specyficznych właściwości chemicznych.

Kolejne dwa rysunki przedstawiają wpływ dawki i rodzaju koagulantu na efektywność usuwania związków organicznych oznaczanych jako utlenialność (rys. 3) i absorbcja w UV (rys. 4). Wszystkie koagulanty charakteryzują się zbliżonym poziomem redukcji, choć daje się zauważyć koagulanty z nieco gorszymi wynikami – w przypadku utlenialności jest to PAX oznaczony symbolem 19B, a w przypadku absorbcji w UV – wspomniany wcześniej 19B oraz PAX XL-19 i Flokor 1,2A.

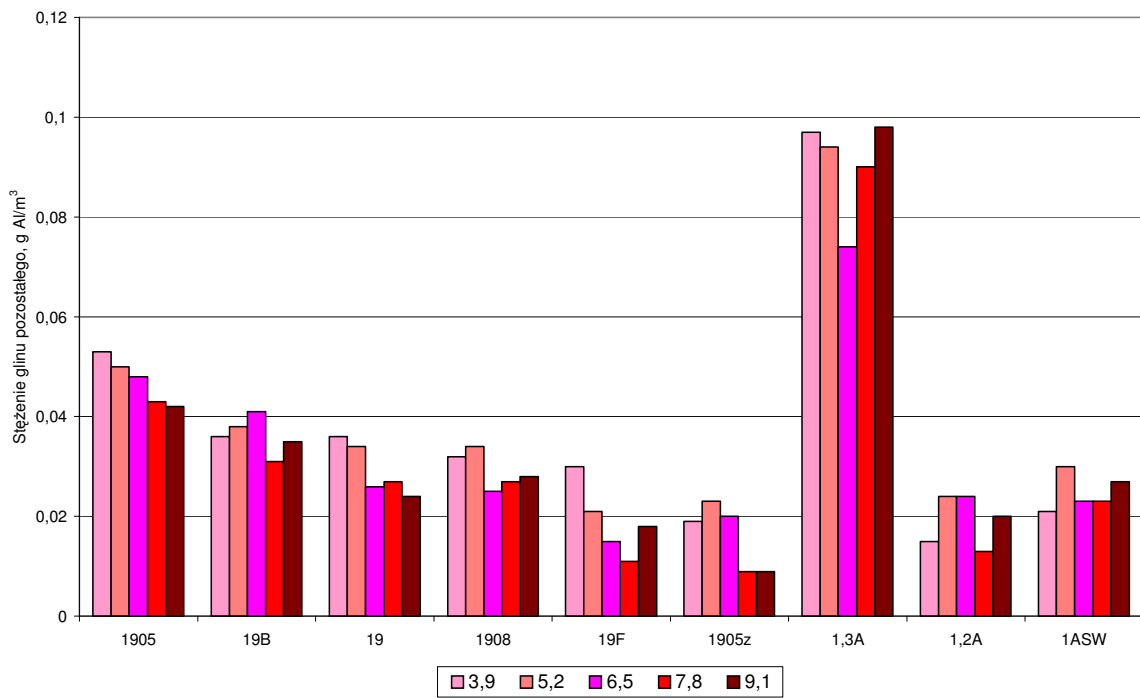
Przedstawione wyniki testów zlewkowych pokazują, iż firma KEMIPOL obrała dobry kierunek optymalizacji asortymentu. Można sądzić, że już niedługo szczeciński ZWiK otrzyma koagulant jeszcze lepiej dostosowany do specyficznych właściwości fizykochemicznych wody z jeziora Miedwie, dzięki któremu zostanie zwiększona jeszcze bardziej efektywność uzdatniania.

#### **Literatura:**

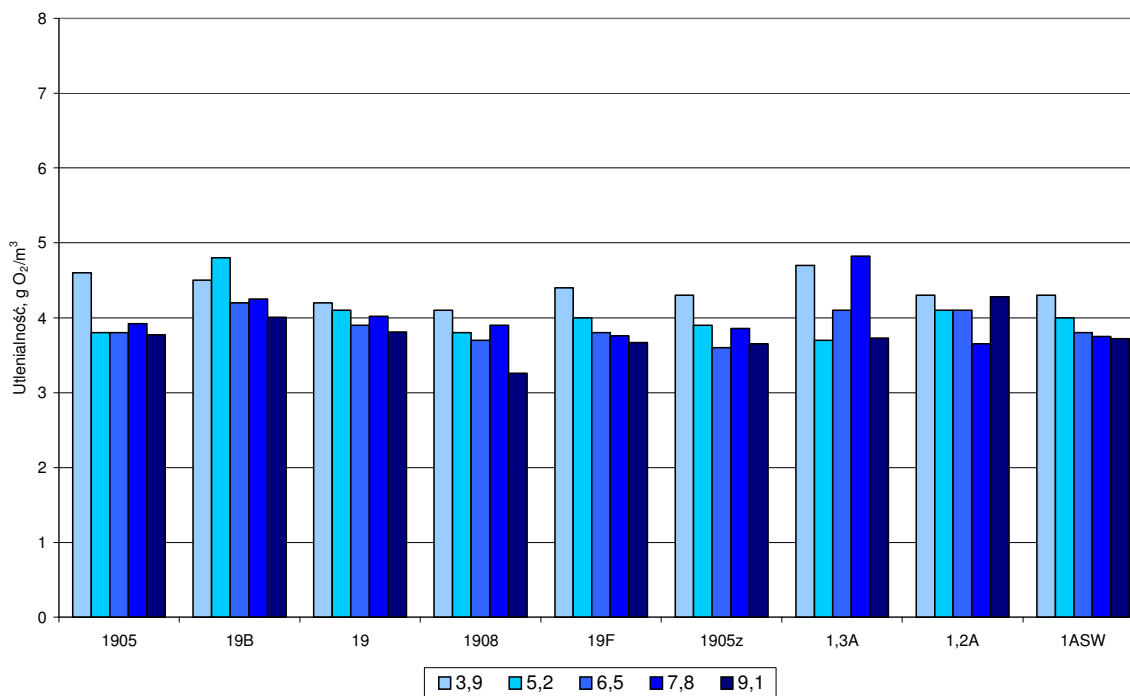
- [1] Wójcik R., Rozwój technologii uzdatniania wody w wodociągu "Miedwie", Najnowsze zastosowania chemii do oczyszczania wody i ścieków, Seminarium Naukowo-Techniczne w Gdyni i Karlskronie, wrzesień 2001, Police-Gdynia-Karlskrona,
- [2] Rak M., Świdorska-Bróz M., Możliwość minimalizacji niepożądanych skutków procesu koagulacji siarczanem glinu, Ochrona Środowiska, 3 (82) 2001.



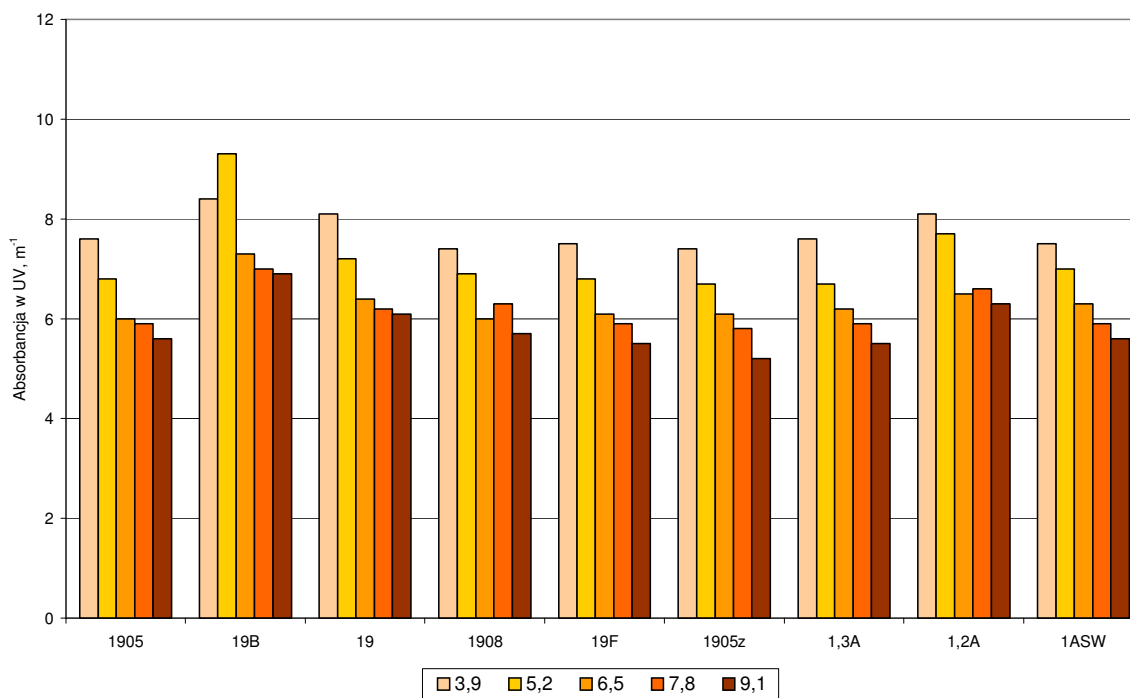
Rys. 1. Wpływ dawek (w g Al/m<sup>3</sup>) i rodzaju koagulantu na mętność wody po procesie koagulacji



Rys. 2. Wpływ dawek (w g Al/m<sup>3</sup>) i rodzaju koagulantu na stężenie glinu po procesie koagulacji



Rys. 3. Wpływ dawek (w g Al/m<sup>3</sup>) i rodzaju koagulantu na utlenialność wody po procesie koagulacji



Rys. 4. Wpływ dawek (w g Al/m<sup>3</sup>) i rodzaju koagulantu na absorbancję wody po procesie koagulacji